

(рис. 4). Поскольку увеличение активности можно интерпретировать как возрастание теплового потока при кипении жидкостей, то зависимости амплитуд и частот от  $k_1^0$  подтверждают результаты [11], полученные при движении кипящей жидкости в трубах.

Следует отметить, что использование в качестве концентрации реагирующего вещества на поверхности катализатора  $y_{11}^*$  (это соответствует замене  $y_{11}$  на  $y_{11}^*$  в выражении  $W_1$  в (3)) принципиально нового ничего не дает, изменяются только значения параметров модели, при которых имеют место множественность стационарных решений и незатухающие колебания.

На рис. 5 приведены обобщенные данные по влиянию давления, расхода на слой и активности катализатора  $k_1^0$  на области существования устойчивых колебательных режимов. Для значений параметров из области, ограниченной кривыми и осями координат, у системы (2) существуют устойчивые периодические решения. Из рис. 5 следует, что увеличение  $G$  и  $p$  сжимает область констант активности катализатора, при которых наблюдаются колебания; возрастание  $G$  при постоянном давлении резко сужает область колебательных режимов и даже приводит к их полному исчезновению; уменьшение  $G$  резко расширяет область констант, где имеют место колебания.

Таким образом, приведенная математическая модель процесса с фазовым превращением позволяет исследовать основные характеристики стационарных и нестационарных режимов в химических реакторах.

Поступила в редакцию 12/1 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hanika, V. Vosecky, V. Ruzicka. Chem. Eng. J., 1981, 21, 2, 109.
2. S. Morita, J. M. Smith. Ind. Chem. Eng. Fund., 1978, 17, 2, 113.
3. W. Sedriks, C. N. Kenney. Chem. Eng. Sci., 1973, 28, 2, 559.
4. C. N. Satterfield, F. Ozel. AICh J., 1973, 19, 6, 1259.
5. M. Crine, P. Marchot. Intern. Symp. Chem. Eng. of gas — liquid — solid catalyst reactors. Liege, 1978.
6. В. С. Бесков, Т. В. Харькова, Э. А. Новиков. Теорет. основы хим. техн., 1979, 13, 1, 120.
7. С. С. Кутателадзе. Основа теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979.
8. Д. Марсен, М. Мак-Кракен. Бифуркация рождения цикла и ее приложения. М.: Мир, 1980.
9. Т. А. Акрамов, В. А. Кириллов.— Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Математические методы в химии». Ереван, 1982.
10. С. С. Кутателадзе.— В кн.: Теплопередача при кипении и конденсации. Новосибирск, 1978.
11. Yih-Yun Hsu, R. W. Graham. Transport processes in boiling and two phase systems. W. L. Mc-Graw-Hill book, 1977.

#### ОКИСЛЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА В ЗОНЕ ПРОГРЕВА ПРИ ГОРЕНИИ СВС-СИСТЕМ

В. Н. Блошенко, В. А. Бокый, И. П. Боровинская  
(Черноголовка)

В настоящей работе применительно к горению простейших бинарных систем  $M + X \rightarrow MX$ , где  $M$  — металл,  $X$  — неметалл,  $MX$  — продукт, рассмотрена задача об изменении концентрации примесного кислорода в частицах металла за время пребывания их в зоне прогрева (окисление частиц металла), и на основе полученных результатов проведено обсуждение экспериментальных данных по синтезу карбида титана методом СВС в вакууме [1] в бомбе постоянного давления [2].

Рассмотрим системы, для которых хотя бы один компонент не плавится во фронте горения и адиабатическая температура горения ниже температуры плавления конечного продукта. Для таких систем конечный

продукт чрезвычайно пористый и обладает малым фильтрационным сопротивлением массопереносу газа в объеме образца. Исходя из этого, упростим задачу, исключив из рассмотрения процессы массопереноса в объеме образца (как в исходной шихте, так, и в конечном продукте). Этим условиям удовлетворяет горение таких СВС-систем, как  $Ti + C$ ,  $Zr + C$  и др.

Сформулируем задачу об изменении концентрации примесного кислорода следующим образом. Пусть частицы металла исходной шихты содержат примесный кислород только в виде раствора с начальной концентрацией  $C_0$  (окисной пленки на частицах нет). Пусть СВС-процесс (независимо от системы: твердое + твердое или твердое + газ) протекает в газообразной атмосфере, в которой также содержится примесный кислород с парциальным давлением  $p$ . Обозначим через  $C_\infty$  равновесную концентрацию кислорода в частицах металла, соответствующую этому давлению. Величины  $C_\infty$  и  $p$  связаны между собой законом Сивертса:  $C_\infty = KV\bar{p}$ . Пусть частицы металла, имея начальную температуру  $T_0$ , входят в зону прогрева и, продвигаясь вдоль нее, достигают максимальной температуры  $T_*$  ( $T_*$  — температура, отделяющая зону прогрева от зоны распространения, или температура плавления частиц и т. д.). Вследствие увеличения температуры частиц диффузионная подвижность примесного кислорода будет резко возрастать и его концентрация будет изменяться. Таким образом, непосредственно перед зоной распространения  $C_\infty$  будет отличаться от  $C_0$ .

Зависимость  $C_*$  от различных параметров может быть проанализирована на основе совместного рассмотрения уравнений теплового баланса в зоне прогрева (1) и кинетического уравнения растворения газа (2). В системе отсчета, связанной с волной, эти уравнения имеют вид

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} + u \frac{dT}{dx} = 0, \quad (1)$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = -W(\eta, T), \quad (2)$$

$$x = 0: T = T_*, \eta = \eta_*; \quad x \rightarrow +\infty: T \rightarrow T_0, \eta \rightarrow \eta_0.$$

Здесь  $u$  — скорость горения;  $a$  — коэффициент температуропроводности;  $\eta = (VC_\infty)^{-1} \int C dV$  — среднее значение концентрации газа в частице;  $V$  — объем частицы. С помощью первого интеграла преобразуем систему (1), (2) к виду

$$\frac{u^2}{a} (T - T_0) \frac{d\eta}{dT} = W(\eta, T), \quad (3)$$

$$T = T_0: \eta = \eta_0; \quad T = T_*: \eta = \eta_*.$$

При выборе вида кинетической функции  $W(\eta, T)$  учтем соотношение времени пребывания частиц в зоне прогрева  $\tau_{пр}$  и характерного времени диффузии газа в частице  $\tau_d$ . При  $\tau_{пр}/\tau_d \ll 1$  глубина проникновения газа в объем частицы невелика и выражение для  $W(\eta, T)$ , согласно [3], имеет вид

$$W(\eta, T) = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left( \frac{\hat{S}}{V} \right)^2 \frac{D_m(\eta)}{\eta}, \quad (4)$$

где  $S$  — поверхность частицы;  $D_m(T)$  — коэффициент диффузии газа в металле. Если  $(\tau_{пр}/\tau_d) \geq 1$ , то для  $W(\eta, T)$  имеем [3]

$$W(\eta, T) = \frac{\pi^2}{r_0^2} (1 - \eta) D_m(T), \quad (5)$$

где  $r_0$  — радиус частицы<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> В работе [3] при выводе формул (4), (5) пренебрегали температурной зависимостью растворимости так как, согласно имеющимся в литературе данным, последняя слабее температурной зависимости коэффициента диффузии. Не интересуясь специально малыми эффектами, связанными с температурной зависимостью растворимости, сохраним это приближение всюду в дальнейшем.

Представим коэффициент диффузии в виде  $D_m(T) = k_m \exp(-E_m/RT)$ . Учитывая, что энергия активации диффузии в металле таких газов, как кислород, азот, составляет несколько десятков килокалорий на моль, найдем решение (3), воспользовавшись приближением Франк-Каменецкого [4]. В результате получим

$$\eta_*^2 = \eta_0^2 + \frac{18\sqrt{2}}{\pi} \frac{RT_*^2}{E_m(T_* - T_0)} \frac{\tau_{пр}}{\tau_d} \quad (6)$$

для малых времен пребывания ( $\tau_{пр}/\tau_d \ll 1$ ) и

$$\eta_* = 1 - (1 - \eta_0) \exp\left[-\frac{\pi^2 RT_*^2}{E_m(T_* - T_0)} \frac{\tau_{пр}}{\tau_d}\right] \quad (7)$$

для  $\tau_{пр}/\tau_d \geq 1$ . Здесь  $\tau_{пр} = (a/u^2)$  — время пребывания частиц в зоне прогрева;  $\tau_d = r_0^2/D_m(T_*)$  — характерное время диффузии газа в частице металла при  $T = T_*$ . Таким образом, значение концентрации кислорода в частице металла непосредственно перед зоной распространения  $\eta_*$  определяется величиной параметра

$$\omega = \frac{RT_*^2}{E_m(T_* - T_0)} \frac{\tau_{пр}}{\tau_d} \quad (8)$$

Рассмотрим зависимость  $\eta_*$  от дисперсности частиц  $r_0$  и температуры горения  $T_r$ . В общем случае это сделать не удастся, поэтому, воспользовавшись моделью горения дисперсных систем [5] и полученными там результатами, рассмотрим два предельных случая: системы со слабым и сильным кинетическим торможением — узкие и широкие зоны распространения.

В случае слабого кинетического торможения температура  $T_*$  отделившая зону прогрева от зоны распространения, равна  $T_r$ , а зависимость скорости горения  $u$  от  $T_r$  и  $r_0$  можно представить в следующем виде (для степенных законов взаимодействия между компонентами М и X):

$$u^2 \sim \frac{a}{r_0^{n+1}} \frac{RT_r^2}{E_p(T_r - T_0)} e^{-\frac{E_p}{RT_r}}, \quad (9)$$

где  $E_p$  — энергия активации реакционной диффузии между компонентами М и X;  $n$  — показатель степени в кинетическом законе взаимодействия между этими компонентами. Заменяя в (8) температуру  $T_*$  на  $T_r$ , раскрывая значение  $\tau_{пр}$  с помощью (9) и подставляя в  $\tau_d$  температурную зависимость коэффициента диффузии  $D_m$ , получим

$$\omega \sim r_0^{n-1} e^{-\frac{E_m - E_p}{RT_r}} \quad (10)$$

Таким образом, при слабом кинетическом торможении параметр  $\omega$  оказывается функцией только двух величин —  $r_0$  и  $T_r$ . Для параболического закона взаимодействия ( $n = 1$ )  $\omega$  не зависит от размера частиц. Для более сильных законов взаимодействия между компонентами М и X ( $n > 1$ ) параметр  $\omega$  оказывается тем больше, чем выше  $r_0$ . Учитывая это и выражение (7), легко видеть, что по мере увеличения  $r_0$  значение  $\eta_* = C_*/C_\infty$  стремится к единице, другими словами, значение  $C_*$  тем ближе к  $C_\infty$ , чем больше  $r_0$ . Исходя из этого, можно непосредственно установить направление изменения концентрации примесного кислорода в частицах за время пребывания их в зоне прогрева. Если  $C_0 < C_\infty$ , частицы будут дополнительно окисляться в зоне прогрева (за счет примесного кислорода внешней среды), причем тем сильнее, чем больше их размер. Если  $C_0 > C_\infty$ , будет происходить дегазация, причем снижение концентрации примесного кислорода будет увеличиваться по мере роста  $r_0$ .

Закономерность изменения величины  $C_*$  (или  $\eta_*$ ) от температуры горения, как следует из (10), определяется соотношением энергий активации реакционной диффузии и диффузии примесного кислорода в металле. Если  $E_M > E_P$ , то параметр  $\omega$  экспоненциально увеличивается при росте  $T_r$ . Учитывая это и выражение (7), легко видеть, что значение  $\eta_*$  чрезвычайно быстро (экспоненциальная зависимость (10) входит в показатель экспоненты (7)) стремится к единице по мере увеличения  $T_r$ . Таким образом, для систем с  $E_M > E_P$  даже незначительный рост  $T_r$  должен приводить к предельному окислению ( $C_* = C_\infty$ ), если  $C_0 < C_\infty$ , или к предельной дегазации ( $C_* = C_\infty$ ), если  $C_0 > C_\infty$ . При обратном соотношении между  $E_M$  и  $E_P$  такие же закономерности будут иметь место при уменьшении температуры горения.

Обратимся к широким зонам. Согласно [5], для величины  $\bar{T}_*$  имеем  $T_* - T_0 = \frac{nRT_*^2}{E_P}$ . Подставляя это значение в выражение (8), находим (при условии  $(T_0/T_*) \ll 1$ )

$$\omega = \frac{1}{r_0^2} \left( \frac{E_P}{nE_M} \right) \frac{a}{u^2} k_M e^{-\frac{nE_M}{E_P}} \quad (11)$$

Отсюда видно, что при сильном кинетическом торможении параметр  $\omega$  есть функция размера частиц и скорости горения. Если  $u$  изменяется только за счет размера частиц, то  $u^2 \sim r_0^{-(n+1)}$  [5]. Следовательно, для широких зон зависимость  $C_*$  от  $r_0$  такая же, как и в случае узких. Что касается зависимости  $C_*(u)$ , то значение  $\omega$  увеличивается по мере уменьшения  $u$ . Следовательно, в случае широких зон с уменьшением скорости горения увеличивается степень окисления частиц в зоне прогрева (если  $C_0 < C_\infty$ ) или степень дегазации (если  $C_0 > C_\infty$ ). Полученные выше закономерности отражают тот факт, что увеличение времени пребывания частиц в зоне прогрева приближает систему металл + кислород к термодинамическому равновесию.

Используем полученные результаты для объяснения экспериментальных данных. На рис. 1 представлено распределение массовой концентрации примесного кислорода по волне горения при горении системы Ti + C в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона, а на рис. 2 — такая же зависимость при горении в вакууме ( $p \approx 10^{-4}$  мм рт. ст.) в установке ВУП-4. Видно, что непосредственно перед зоной распространения концентрация примесного кислорода резко возрастает по сравнению с концентрацией в исходной смеси; снижение ее происходит уже непосредственно в зоне распространения.

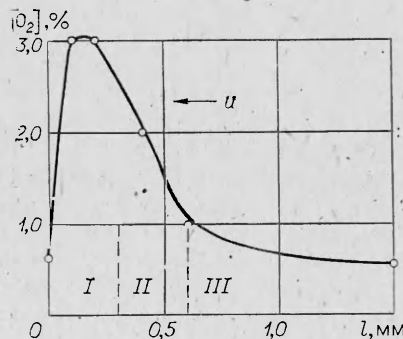


Рис. 1. Изменение концентрации кислорода по волне горения [2];  $120 < d_{Ti} < 160$  мкм,  $C_0 = 0,5\%$ .

Зоны: I — прогрева, II — распространения, III — догорания.

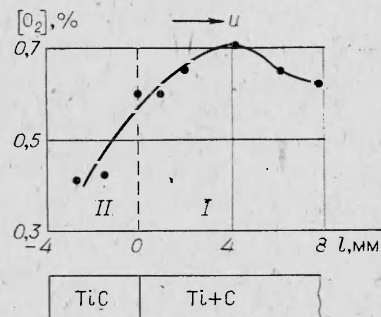


Рис. 2. Изменение концентрации кислорода по волне горения (горение Ti + C в вакууме);  $d_{Ti} < 40$  мкм,  $d_C < 63$  мкм,  $C_0 = 0,5\%$ ,  $u = 0,3$  см/с,  $T_0 = 200^\circ\text{C}$ ,  $T_{отж} = 700^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{отж} = 5$  мин.

I — исходная смесь; II — продукт реакции.

Наличие максимума концентрации на рис. 2 можно отнести на основе термодинамических соображений за счет дополнительного растворения кислорода из вакуумной камеры в частицах титана. Титан, как известно [6, 7], очень активно растворяет собственную окисную пленку. Например, при  $800^\circ\text{C}$  пленка толщиной  $2 \cdot 10^{-7}$  м растворяется за  $6 \cdot 10^{-4}$  с [7]. Согласно [8], ширина зоны прогрева при горении смесей Ti + C с дисперсностью титана  $\sim 40$  мкм составляет около 100 мкм, а максимальная температура  $T_* \approx 2000^\circ\text{C}$ . При  $u \sim 1$  см/с  $\tau_{\text{пр}} \sim 10^{-2}$  с. Таким образом, окисная пленка на частицах титана растворяется за время, которое более чем на два порядка меньше времени пребывания в зоне прогрева. Поэтому можно принять, что частицы титана, находясь в зоне прогрева, лишены окисной пленки. При низких давлениях, которые существуют в вакуумной камере, первоначальные стадии окисления частиц титана, лишенных окисной пленки, есть не что иное, как растворение кислорода [9].

Начальная концентрация кислорода в частицах титана, который использовался в опытах (см. рис. 2), составляла 0,4—0,5%, что гораздо ниже предельной концентрации раствора ( $\sim 10\%$ ) для системы Ti + O<sub>2</sub> [10]. Равновесное давление кислорода над системой титан + растворенный кислород очень низкое и слабо зависит от концентрации растворенного кислорода [11]. Например, при  $T_r \sim 2000^\circ\text{C}$  оно составляет  $\sim 10^{-15}$  мм рт. ст. [11]. Таким образом, при тех давлениях, которые реализовывались в опытах ( $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст.) и начальных концентрациях примесного кислорода ( $\sim 0,4$ —0,5%), процесс растворения кислорода из вакуумной камеры в частицах титана должен происходить достаточно интенсивно.

Приведенные термодинамические соображения нельзя, однако, считать окончательным доказательством окисления частиц титана в зоне прогрева. Действительно, процессы, протекающие в зоне прогрева волны горения, осуществляются за очень короткие времена, вследствие чего определяющими должны быть кинетические факторы. Оценим поэтому величину дополнительного окисления частиц титана в зоне прогрева в рамках изложенной кинетической модели (применимость ее для системы Ti + C следует из изложенного выше). Согласно [12],  $E_p = 61$  ккал/моль, а  $E_m = 52$  ккал/моль [9]. На основе рассмотренной модели при  $E_m < E_p$  (в приближении узких зон) заметное дополнительное окисление в системе будет иметь место именно при малых скоростях горения. В настоящих опытах  $u \approx 0,3$  см/с, что значительно меньше обычно регистрируемых для системы Ti + C значений  $u \sim 1$  см/с. (Аналогичные выводы следуют из модели широких зон.) Учитывая, что для СВС-системы Ti + C величина коэффициента температуропроводности  $a \sim 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с, при  $u \approx 0,3$  см/с получим время пребывания в зоне прогрева  $\sim 0,1$  с.

Для частиц Ti с размером 20 мкм время диффузии при  $T = 1730^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 2$  с. Поскольку  $\tau_d > \tau_{\text{пр}}$ , то для дальнейших оценок необходимо воспользоваться выражением (6). В него входит величина  $\eta_* = C_*/C_\infty$ , где  $C_\infty$  — равновесная концентрация, соответствующая давлению кислорода в вакуумной камере. В расчете на растворимость кислорода в  $\beta$ -Ti она составляет  $\sim 4\%$ <sup>2</sup>. Подставляя в (6)  $T_* = T_{\text{пл}}$ ,  $E_m = 52$  ккал/моль,  $T_0 = 730^\circ\text{C}$ ,  $C_0 = 0,4\%$ , получаем<sup>3</sup>  $C_* \approx 0,88\%$ . Таким образом, даже в твердом состоянии частицы титана успевают растворить в зоне прогрева количество кислорода, в несколько раз превышающее начальное. Хотя проведенные оценки достаточно приближенные, они до-

<sup>2</sup> Общее давление в вакуумной камере в опытах составляло  $10^{-4}$  мм рт. ст. Парциальное давление кислорода, очевидно, меньше этой величины, но оно выше равновесного давления над системой титан + растворенный кислород, которое при  $T = 2000^\circ\text{C}$  составляет  $10^{-15}$  мм рт. ст. [11]. Поэтому можно принять для  $C_\infty$  верхнюю границу растворимости кислорода в  $\beta$ -Ti.

<sup>3</sup> Здесь не учитывается плавление частиц Ti в зоне прогрева, так как очевидно, что для жидких частиц титана рассматриваемый эффект будет еще сильнее.

казывают возможность интенсивного окисления частиц титана в зоне прогрева. Очевидно, что для количественных расчетов необходимо знать различные параметры волны горения (ширину зоны прогрева, величину  $T_*$  и т. д.) и функцию распределения частиц титана по размерам.

В заключение заметим следующее. Рассмотренный механизм окисления за счет кислорода внешней среды, очевидно, играет определенную роль при горении системы  $Ti + C$  в бомбе постоянного давления в среде аргона. Дело в том, что в инертных газах, которые обычно используют в опытах, содержатся небольшие примеси кислорода. Поэтому наряду с окислением частиц титана исходной шихты за счет потока кислорода из зоны горения (механизм, предложенный в [2]) необходимо учитывать и возможность окисления за счет примесного кислорода инертной среды.

Поступила в редакцию 1/VII 1983

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Блошенко, В. А. Бокпий, И. П. Боровинская и др. ФГВ, 1984, 20, 6.
2. В. М. Шкиро, В. И. Доронин, И. П. Боровинская. ФГВ, 1980, 16, 4.
3. А. Г. Мержанов, Э. П. Руманов. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 3.
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
5. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
6. J. L. Ham. Aerospace Eng., 1961, 20, p. 5.
7. З. С. Каркозов, Л. М. Орлова и др. Диффузионная сварка титана. М.: Metallургия, 1977.
8. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Персиян. Исследование структуры волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1980.
9. P. Kofstad. Less-Common Metals, 1967, 12, 5.
10. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
11. Е. Фромм, Е. Гебхардт. Газы и углерод в металлах. М.: Metallургия, 1980.
12. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов и др.— В кн.: Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.

#### ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ СВС-СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

*В. В. Александров, В. А. Груздев, Ю. А. Коваленко*

*(Новосибирск)*

Спрессованные порошковые системы широко используются в различных отраслях техники, а также в технологических процессах получения материалов, обладающих высокой жаропрочностью, твердостью, хорошей коррозионной стойкостью и другими уникальными свойствами. Один из современных способов получения карбидов, боридов и интерметаллидных соединений — самораспространяющийся высокотемпературный синтез [1]. Структура тепловой волны, скорость ее распространения в процессах СВС, глубина химических превращений в зоне горения, а иногда и сама возможность протекания СВС в значительной мере определяются теплофизическими свойствами исходных смесей, в том числе и их теплопроводностью [2, 3].

Несмотря на важную роль теплопроводности в процессах горения прессованных безгазовых и малогазовых порошковых систем, имеются лишь отрывочные сведения о ее зависимости от давления прессования или пористости, теплопроводности компонентов и других факторов [4—6]. Рекомендации по оценке теплопроводности отсутствуют, а использование для этой цели теории обобщенной проводимости [7—9] сопряжено с большими трудностями и не дает удовлетворительных результатов.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования теплопроводности металлических порошковых смесей на ос-