

УДК 536.46,544.452

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ $Ti + xC$ ($1 > x > 0.5$)

Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, С. Г. Вадченко

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
seplb1@mail.ru

Проведены эксперименты по горению порошковых и гранулированных смесей $Ti + 0.5C$, $Ti + 0.75C$, $Ti + C$. Несмотря на отсутствие конвективного теплопереноса и меньшую площадь контакта между частицами, скорость горения гранулированных составов (как линейная, так и массовая) оказалась в несколько раз выше, чем у порошковых смесей того же состава. На основании полученных экспериментальных и расчетных значений адиабатической температуры горения проведена оценка вклада лучистого и кондуктивного теплообмена в распространение волны горения по гранулированным смесям. Эксперименты с прессованными образцами показали, что высокая скорость горения гранулированных смесей связана не со специфическими особенностями исходных реагентов, а с высокой скоростью распространения волны горения по грануле.

Ключевые слова: горение, гранулирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, лучистый теплообмен, кондуктивный теплообмен, механизм горения.

DOI 10.15372/FGV20160606

ВВЕДЕНИЕ

Проведенное нами ранее исследование горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ [1] показало, что скорости горения гранулированных смесей в несколько раз выше порошковых того же состава. Однако было неясно, сохраняются ли полученные закономерности при увеличении молярной доли углерода в смеси (x) до стехиометрического соотношения $Ti + C$. В [2] описано горение гранулированных составов $Ti + C$, но непосредственно закономерности горения практически не изучены, упор сделан на изучение технологических параметров синтеза, состава и свойств конденсированных продуктов. Известно, что при изменении состава порошковых и прессованных смесей от $Ti + 0.5C$ к $Ti + C$ скорость горения возрастает [3, 4], а как будет меняться скорость горения гранулированных смесей при увеличении содержания углерода в смеси — неизвестно. В [5] было показано, что в порошковых смесях реализуется конвективно-кондуктивный механизм, в котором основной перенос тепла происходит за счет течения расплава наиболее легкоплавкого компонента под действием сил поверхностного натяжения и перепада давления примесных газов перед и за фронтом горения, при-

чем скорость течения расплава и есть видимая скорость горения. В гранулированных же смесях искусственно изменена структура пористой среды, поэтому течение расплава там ограничено размерами отдельных гранул (порядка 1 мм в условиях наших экспериментов), и скорость горения таких смесей зависит как от скорости сгорания отдельной гранулы, так и от скорости передачи тепла от гранулы к грануле, в том числе за счет лучистого теплообмена. Следует также отметить, что в засыпке из гранулированной шихты в процессе горения отсутствует характерный для порошковой смеси, плохо проницаемый для газа слой расплава, который обеспечивает конвективный перенос тепла и сильное влияние примесного газо-выделения на скорость горения. Поэтому следует ожидать, что горение гранулированных смесей $Ti + xC$ будет отличаться от порошковых. Поскольку общепринятой теории горения «безгазовых» гранулированных смесей нет, выяснить, как они горят, можно только экспериментальным путем.

Сравнение закономерностей горения порошковых и гранулированных составов позволит сделать обоснованные выводы о механизме распространения волны горения в гранулированных смесях $Ti + xC$. Можно ожидать, что грануляция приведет к уменьшению скорости горения из-за ухудшения условий теплопереда-

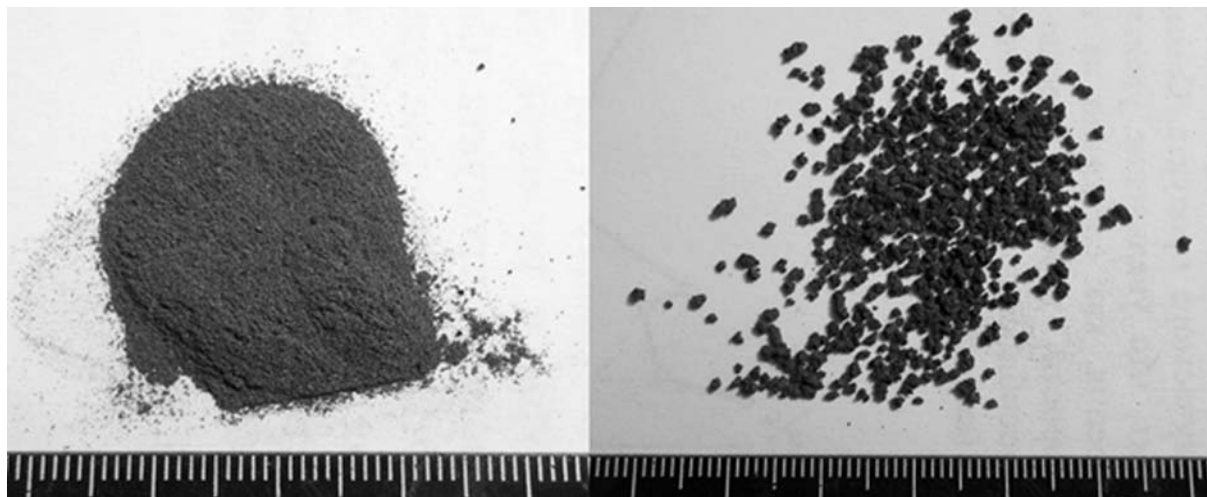


Рис. 1. Фотография смеси до и после грануляции

чи от сгоревшего слоя гранул к несгоревшему, вызванному уменьшением площади контактов между гранулами и отсутствием конвективного теплопереноса расплавом. Действительно, площадь контактов между отдельными гранулами (диаметром 1 мм) во много раз меньше, чем между компонентами порошковой смеси с размерами частиц $1 \div 2$ и 50 мкм, и, соответственно, ниже кондуктивная теплопередача от сгоревшего слоя гранул к несгоревшему.

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемые в данной работе исходные вещества и их характеристики приведены в табл. 1.

Гранулирование составов проводили следующим образом. Исходную порошковую смесь $Ti + xC$ перемешивали в течение 2 ч в сме-

сителе типа «пьяная бочка». Затем к полученной смеси добавляли 4%-й (по массе) раствор поливинилбутирала в этиловом техническом спирте. После смешения пастообразную массу протирали через сито с размером ячейки 1.25 мм. Для придания частицам сферической формы их окатывали на вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивали на воздухе в течение 10 ч и просеивали на вибросите. В данной работе использовались гранулы размеров $0.63 \div 1.6$ мм. Внешний вид смеси до и после грануляции представлен на рис. 1.

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 2. Установка позволяет сжигать смесь как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозапись процесса.

Эксперименты проводили следующим образом. Исследуемую смесь засыпали в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку, внешний диаметр которой 19 мм, высота 90 мм, толщина стенок 2 мм, на подложку из минеральной ваты (основа Al_2O_3) и кварцевого песка высотой 15 мм, находящуюся на цилиндре из стальной сетки высотой 10 мм. Сигналы датчиков и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа, через аналого-цифровой преобразователь в режиме реального времени поступали в компьютер. Инициирование горения осуществлялось с верхнего торца засыпки с помощью теплового импульса от вольфрамовой спирали. Процесс

Таблица 1
Применяемые вещества и реагенты

Вещество	Марка	Размер частиц, мкм
Титан	ПТМ	$20 \div 100$
Сажа	П-803	$1 \div 2$
Поливинилбутираль	—	$1 \div 2$
Спирт этиловый	95 % техн.	—
Вода дистиллированная	—	—

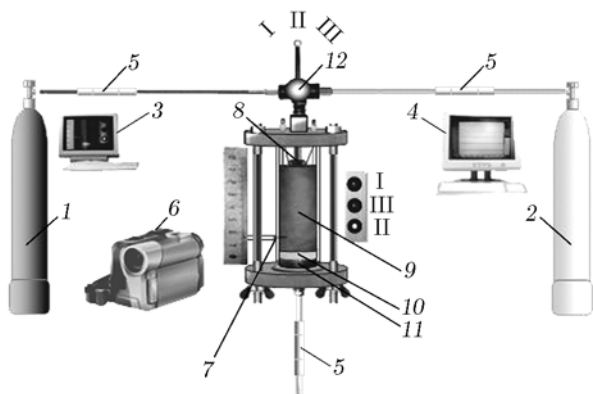


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:
 1 — баллон с азотом, 2 — баллон с аргоном, 3 — компьютер для записи видеосигнала, 4 — компьютер для записи показаний датчиков через аналого-цифровой преобразователь, 5 — датчики расхода и давления, 6 — цифровая видеокамера, 7 — вольфрам-рениевая (5/20) термопара (в данной работе не используется), 8 — электрическая спираль, 9 — шихта, 10 — слой минеральной ваты, 11 — металлическая сетка, 12 — переключатель газа (положение I — азот, II — аргон, III — подача газа перекрыта)

горения записывали с помощью цифровой видеокамеры непосредственно в память компьютера. На основании покадровой обработки видеозаписи процесса рассчитывалась скорость горения. Для того чтобы исключить усадку исходной смеси в процессе горения и получить стабильные результаты, перед каждым опытом засыпку продували потоком аргона. Продув гранул аргоном также позволял экспериментально определить коэффициент газопроницаемости засыпки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Предварительно были измерены насыпная плотность и коэффициент газопроницаемости используемых смесей, а также рассчитана их относительная плотность (расчетное значение плотности 3.75 г/см^3 получено при плотности графита 2.26 г/см^3). Эти данные приведены в табл. 2, 3.

Как видно из табл. 3, увеличение содержания углерода практически не влияет на газопроницаемость смесей. При этом коэффициент газопроницаемости K гранулированных смесей в $7 \div 9$ раз выше, чем у порошковых.

Установлено, что скорость горения порошковых смесей насыпной плотности при изме-

Таблица 2
 Насыпная и относительная (в скобках) плотность смесей

Состав смеси	$\rho, \text{ г/см}^3$	
	порошок	гранулы
Ti + 0.5C	1 (0.27)	0.77 (0.21)
Ti + 0.75C	1 (0.27)	0.7 (0.19)
Ti + C	0.9 (0.24)	0.68 (0.18)

Таблица 3
 Коэффициент газопроницаемости

Состав смеси	$K, \text{ Д}$	
	порошок	гранулы
Ti + 0.5C	3	22
Ti + 0.75C	3	23
Ti + C	2.5	24

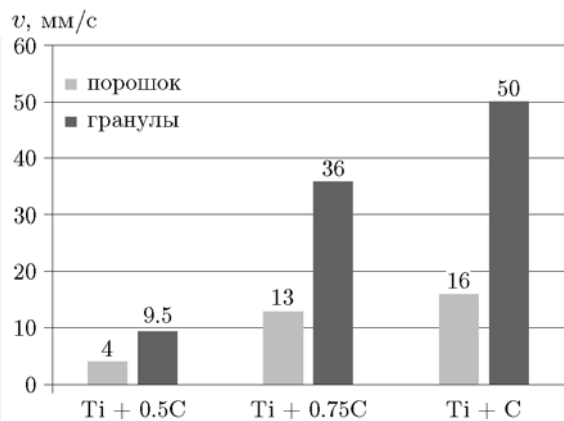


Рис. 3. Скорость горения порошковых и гранулированных смесей Ti + xC

нения состава смеси возрастает в четыре раза — с 4 мм/с (Ti + 0.5C) до 16 мм/с (Ti + C) (рис. 3), что качественно совпадает с данными [3], где зафиксировано двукратное увеличение скорости горения. Увеличение скорости горения насыпных порошковых составов может быть вызвано как увеличением температуры горения (рассчитанные по программе Thermo адиабатические температуры горения для составов Ti + 0.5C, Ti + 0.75C, Ti + C соответственно равны $2\,200, 2\,930, 3\,300 \text{ К}$), так и улучшением условий растекания титана по саже [3]. Как показали эксперименты, скорость горения гранулированных смесей выше, чем порошковых смесей того же состава (см. рис. 3).

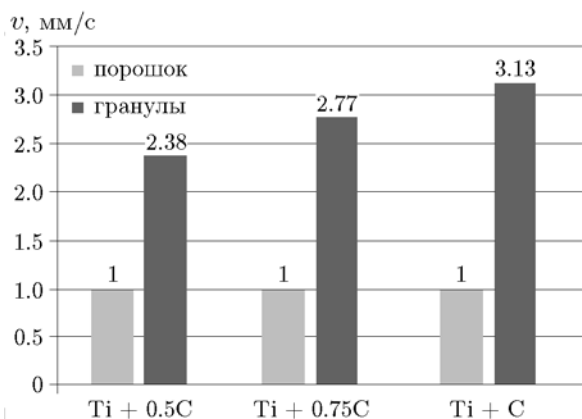


Рис. 4. Относительное изменение линейной скорости горения гранулированных смесей по сравнению с порошковыми

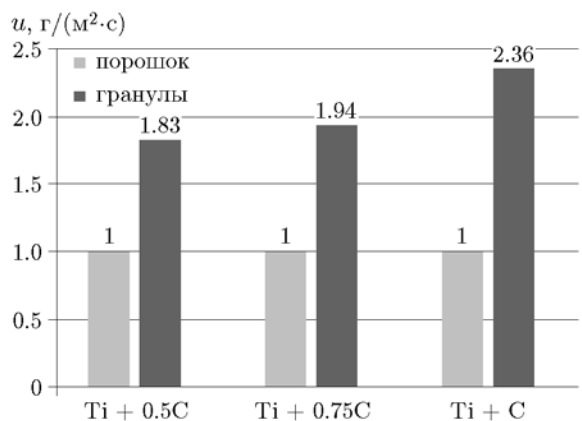


Рис. 5. Относительное изменение массовой скорости горения гранулированных смесей по сравнению с порошковыми

Интересным оказался тот факт, что для всех составов гранулированных смесей относительное возрастание скорости составило $2.5 \div 3$ раза (рис. 4). Для практического использования гранулированных смесей в технологии получения карбидов титана методом СВС важен тот факт, что массовая скорость горения этих смесей, несмотря на их более низкую насыпную плотность (см. табл. 2), значительно выше, чем порошковой шихты (рис. 5).

Встает вопрос, почему гранулированные смеси горят в несколько раз быстрее порошковых. Имеется ряд факторов, которые, наоборот, должны способствовать снижению скорости горения. Это, во-первых, отсутствие конвективного переноса за счет течения расплава в масштабах волны горения, так как гранули-

рованием была искусственно изменена структура пористой среды. Тот факт, что после остывания засыпка не спекается, а рассыпается на отдельные гранулы, которые при этом сохраняют форму, свидетельствует о том, что конвективный перенос тепла за счет расплава между гранулами практически отсутствует. Во-вторых, как уже было сказано выше, из-за возросших на несколько порядков размеров структурных элементов пористой среды (с нескольких десятков микрометров до значений порядка миллиметра) уменьшились количество и, соответственно, площадь контактов между гранулами по сравнению с порошковой шихтой, что сильно снижает эффективность кондуктивного теплообмена между гранулами.

Если рассматривать сгорание отдельно каждой гранулы, то процесс можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси, так как размер гранул намного больше размера применяемых в эксперименте частиц титана. Поскольку характерный размер гранул составляет 1 мм, в них создаются лучшие условия для отвода примесных газов из зоны горения по сравнению с обычной порошковой засыпкой. В сочетании с высокой газопроницаемостью гранулированных смесей (табл. 3), согласно конвективно-кондуктивной модели [5], это должно приводить к увеличению скорости горения гранул и, соответственно, всей засыпки. Повышение скорости горения образцов смеси Ti + C при уменьшении их толщины показано в работе [6]. За счет увеличения характерных размеров структурных элементов засыпки с нескольких десятков микрометров до значений порядка миллиметра в гранулированных смесях возрастают также эффективная длина проникновения излучения [7] и, следовательно, роль излучения в механизме распространения волны горения. Ранее в работе [8] нами были получены доказательства значительной роли излучения в механизме распространения волны по гранулированным смесям: установка светоотражающего экрана из металлической фольги с внешней стороны кварцевой трубки на расстоянии $1 \div 2$ мм привела к увеличению скорости горения гранулированного состава Ti + 0.5C почти в два раза. Аналогичный эксперимент с порошковой смесью никакого эффекта не дал. Для выяснения роли излучения в механизме распространения волны горения в гранулированных смесях было проведено сопоставление мощности излучения и скорости горения

гранулированной шихты при изменении содержания углерода в смеси.

По закону Стефана — Больцмана мощность потока энергии от нагретого тела q определяется выражением

$$q = \varepsilon \sigma T^4, \quad (1)$$

где ε — степень черноты тела, Дж/(с · м²), σ — постоянная Стефана — Больцмана, T — температура тела, К.

Расчетная адиабатическая температура горения смесей (T_i) и измеренная скорость горения (v_i) увеличиваются по мере возрастания доли углерода в смеси:

$$\begin{aligned} T_1 &= 2\,200 \text{ К}, v_1 = 10 \text{ мм/с (Ti + 0.5C)}, \\ T_2 &= 2\,930 \text{ К}, v_2 = 36 \text{ мм/с (Ti + 0.75C)}, \\ T_3 &= 3\,300 \text{ К}, v_3 = 50 \text{ мм/с (Ti + C)}. \end{aligned}$$

Для гранулированных смесей, независимо от их состава (Ti + 0.5C, Ti + 0.75C или Ti + C), длина проникновения излучения в засыпку остается постоянной, так как практически не изменяется гранулометрический состав шихты, который и определяет эффективную длину проникновения излучения [7]. Можно считать практически неизменной и степень черноты гранул, определяемую количеством сажи, которой уже в смеси Ti + 0.5C достаточно для того, чтобы полностью покрыть частицы титана. Таким образом, можно сделать следующий вывод: в условиях наших экспериментов изменение мощности излучения при увеличении содержания углерода в смеси вызвано возрастанием температуры горения. Следовательно, относительное увеличение мощности излучения при изменении состава смеси можно представить как отношение рассчитанных температур горения в четвертой степени (1). Эти отношения и соответствующие им отношения линейной (v) и массовой (u) скоростей горения приведены ниже:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^4 = 3.15, \quad \frac{v_2}{v_1} = 3.6, \quad \frac{u_2}{u_1} = 3.4, \quad (2)$$

$$\left(\frac{T_3}{T_1}\right)^4 = 5, \quad \frac{v_3}{v_1} = 5, \quad \frac{u_3}{u_1} = 4.7. \quad (3)$$

Из (2) и (3) видно, что относительная скорость горения возрастает во столько же раз, что и мощность излучения.

Проведенное сопоставление относительно изменения лучистого потока и скорости горения при изменении состава смеси позволяет сделать вывод о ведущей роли излучения в механизме распространения волны горения по гранулированным смесям. Для более подробного выяснения этой роли проводились расчеты времени воспламенения одного слоя гранул (несгоревшего) от другого (сгоревшего) за счет лучистого потока энергии. В выполненном ниже расчете температуру сгоревшего слоя гранул полагали постоянной и равной расчетной адиабатической температуре горения данного состава, т. е. использовалась максимально возможная температура. Поэтому значение лучистого потока энергии было максимальным, а время нагрева ближайшего несгоревшего слоя гранул до температуры воспламенения — минимальным. Рассчитанное таким образом время воспламенения t_{ign} сравнивалось с экспериментально найденным временем сгорания одной гранулы t_{com} . Случай $t_{ign} > t_{com}$ означает, что лучистый теплообмен не в состоянии обеспечить наблюдаемые в экспериментах скорости горения. При обратном знаке неравенства теоретически возможно распространение волны горения только за счет лучистого теплообмена.

Для вычисления потока тепла от сгоревшего слоя гранул к несгоревшему при лучистом теплообмене использовалось выражение [9]

$$q_{1,2} = \varepsilon \sigma F_1 \left[\left(\frac{T_h}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_c}{100}\right)^4 \right], \quad (4)$$

где $\sigma = 4.9$ ккал/(м² · ч · К⁴), F_1 — поверхность теплообмена, T_h — температура нагретого тела, T_c — температура более холодного тела. Принимая $\varepsilon = 0.85$, $T_h = 2\,200, 2\,900, 3\,300$ К, для потока тепла с поверхности площадью 1 см² (в пренебрежении вторым слагаемым в выражении для $q_{1,2}$) имеем

$$\begin{aligned} q_{1,2} &= 114 \text{ Дж/(с · см}^2\text{) (Ti + 0.5C)}, \\ q_{1,2} &= 344 \text{ Дж/(с · см}^2\text{) (Ti + 0.75C)}, \\ q_{1,2} &= 576 \text{ Дж/(с · см}^2\text{) (Ti + C)}. \end{aligned}$$

Так как в соответствии с данными [10] воспламенение смеси Ti + C происходит при нагреве ее до температуры плавления титана 1 930 К, то вычислим, за какое время при

указанных значениях теплового потока поверхность гранул нагреется до этой температуры. Будем использовать известную формулу для зависимости температуры поверхности полуограниченного тела $T(0, t)$ от времени t при граничных условиях 2-го рода:

$$T(0, t) = T_0 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{q\sqrt{t}}{\sqrt{\lambda c \rho}}, \quad (5)$$

где λ — коэффициент теплопроводности вещества (гранулы), c — его удельная теплоемкость, ρ — плотность гранул, T_0 — начальная температура вещества, принимаемая равной $T_0 = 300$ К.

Для упрощения расчетов введем обозначения $\Delta T = T(0, t) - T_0$, $k = \sqrt{\lambda c \rho}$ — коэффициент тепловой активности тела. Перепишем (4) в следующем виде:

$$t = \frac{\pi \Delta T^2 k^2}{4q^2}. \quad (6)$$

В соответствии с данными [11] коэффициент температуропроводности $a = \lambda/c\rho$ смесей, используемых в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, можно положить равным 10^{-2} см²/с.

Выражая λ через a , получим

$$k^2 = ac^2\rho^2. \quad (7)$$

Подставляя в (7) $c = 5.5 \cdot 10^2$ Дж/(кг · К) (значения теплоемкостей титана и графита, необходимые для вычисления c , взяты при комнатной температуре) и $\rho = 1.5 \cdot 10^3$ кг/м³, находим $k^2 = 6.8 \cdot 10^5$ Дж²/(К² · м⁴ · с). При подстановке этого значения k^2 в формулу (6) получены следующие значения времени зажигания несгоревшего слоя гранул за счет лучистого потока:

$$\begin{aligned} t_{ign1} &= 1.2 \text{ с (Ti + 0.5C)}, \\ t_{ign2} &= 0.13 \text{ с (Ti + 0.75C)}, \\ t_{ign3} &= 0.04 \text{ с (Ti + C)}. \end{aligned}$$

Для того чтобы определить время сгорания гранулы, характерный ее размер (1 мм) делим на скорость распространения фронта горения по засыпке. Получены следующие значения:

$$\begin{aligned} t_{com1} &= 0.1 \text{ с (Ti + 0.5C)}, \\ t_{com2} &= 0.028 \text{ с (Ti + 0.75C)}, \\ t_{com3} &= 0.02 \text{ с (Ti + C)}. \end{aligned}$$

Как показало сравнение рассчитанных времен зажигания и сгорания гранул, лучистый механизм теплообмена не может обеспечить наблюдаемую в экспериментах скорость горения. Поэтому можно считать, что распространение фронта пламени в гранулированных смесях происходит за счет комбинации лучистого и кондуктивного механизмов передачи тепла в волне горения.

В связи с этим выводом было определено максимальное расстояние между гранулами, на котором кондуктивный теплообмен обеспечивает больший поток тепла, чем лучистый, от ближайшей сгоревшей гранулы к несгоревшей, вплоть до момента воспламенения.

Выражение для потока тепла при кондуктивном механизме теплообмена между слоями имеет вид

$$q_c = \lambda_v \frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (8)$$

Подставляя в (8) значение коэффициента теплопроводности воздуха, равное $\lambda_v \approx 0.1$ Дж/(с · м · К) при $T = 1500$ К и $p = 1$ атм, и приравнявая q_c значению потока энергии при лучистом теплообмене $q_{1,2}$, находим

$$\begin{aligned} \Delta x_1 &= 23 \text{ мкм (Ti + 0.5C)}, \\ \Delta x_2 &= 28 \text{ мкм (Ti + 0.75C)}, \\ \Delta x_3 &= 24 \text{ мкм (Ti + C)}. \end{aligned}$$

При вычислении Δx_i температуру сгоревшей гранулы принимали равной адиабатической температуре горения данного состава, а температуру несгоревшей гранулы — температуре плавления титана. Как следует из полученных результатов, кондуктивный теплообмен является определяющим в окрестности непосредственного касания гранул. Из-за малого размера области с преобладающим нагревом за счет кондуктивного теплообмена для определения температуры поверхности необходимо учитывать неоднородный характер распределения температуры в несгоревшей грануле. Расчеты показали, что радиус окружности частицы с преобладающим нагревом за счет кондуктивного теплообмена составляет примерно 115 мкм (при расчете радиуса окружности предполагали, что гранулы имеют форму шара). Поэтому в данной области существует большой отток тепла в соседние части гранулы, увеличивающий время нагрева поверхности до температуры воспламенения.

Сравнение скорости горения гранулированных смесей состава $Ti + C$ (50 мм/с) с известными из литературы данными для прессованных образцов из смеси аналогичного состава (20 ÷ 40 мм/с) [4, 12–14] показало, что скорость горения гранулированных смесей выше. Можно предположить, что такая высокая скорость объясняется специфическими особенностями реагентов, используемых при приготовлении данной смеси. Другой причиной можно считать изменение структуры исходной смеси, т. е. грануляцию. Для проверки этих предположений были проведены опыты по определению скорости горения прессованных образцов смеси того же состава $Ti + C$, которая использовалась в предыдущих экспериментах. Из предварительно высушенной при 100 °С исходной шихты прессовали образцы диаметром 10 мм и высотой 9.8 ÷ 11.8 мм. При такой высоте образцов их масса менялась в пределах 1.6 ÷ 2.3 г, а относительная плотность — в диапазоне 0.56 ÷ 0.675. Для измерения скорости горения на боковой поверхности образцов просверливали для термопар два отверстия диаметром 0.5 мм и глубиной около 4 мм, расстояние между термопарами 5 ÷ 6 мм. Использовали термопары из сплавов ВР5/ВР20 толщиной 100 мкм. Образцы устанавливали в реактор объемом 2 л и поджимали сверху грузом 66 г для устойчивости в процессе горения. Эксперименты проводили в аргоне при атмосферном давлении. Образец поджигали с нижнего торца вольфрамовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Расстояние от нижнего торца до первой термопары составляло не менее 4 мм. Сигналы термопар через аналого-цифровой преобразователь L780 с частотой дискретизации 1 кГц записывались в память компьютера, что позволяло определить время прохождения фронтом горения расстояния между термопарами. Скорость горения рассчитывалась как отношение расстояния между термопарами к времени его прохождения волной горения. При расчете скорости горения по результатам [6] возможное расширение образца в зоне прогрева не учитывалось. Оказалось, что при увеличении плотности образцов скорость горения проходит через максимум, что коррелирует с данными работы [14], однако даже максимальное значение скорости (35 мм/с) остается заметно ниже скорости горения гранулированной шихты. Следовательно, высокую скорость горения гранулирован-

ной смеси нельзя объяснить специфическими особенностями конкретной смеси, так как скорости горения прессованных образцов попадают в интервал скоростей горения смеси $Ti + C$, известных из литературы. На скорость горения прессованных образцов смеси $Ti + C$ заметное тормозящее влияние оказывает примесное газовыделение в зоне прогрева волны горения [6]. Для уменьшения количества примесных газов в смеси использовалась термовакuumная обработка. Ее проводили в вакууме при давлении 0.5 ÷ 1 Па в кварцевой трубке внутреннего диаметра 20 мм, помещаемой в цилиндрическую печь в условиях непрерывной откатки. Для предотвращения окисления образцы обертывали молибденовой фольгой и засыпали порошком титана, который служил геттером. Образцы нагревали вместе с печью до 700 °С, выдерживали 30 мин, охлаждали вместе с печью до комнатной температуры, после чего выключали форвакуумный насос. Образцы выдерживали в остаточном вакууме 12 ÷ 15 ч, затем в трубку напускали воздух и извлекали образцы. Эксперименты по определению скорости горения проводили в той же установке и по той же методике, которые использовали для прессованных образцов, не прошедших термовакuumную обработку в аргоне при атмосферном давлении. Было показано, что термовакuumная обработка приводит к увеличению скорости больше чем в два раза. Средняя скорость горения дегазированных образцов равна 65 мм/с, что больше скорости горения гранулированной смеси. Следовательно, наиболее вероятной причиной увеличения скорости горения гранулированной смеси является рост скорости горения самих гранул. Этот эффект достигается из-за облегчения отвода примесных газов из зоны прогрева волны горения, распространяющейся по грануле.

Если допустить, что скорость горения гранулы близка к скорости горения смеси, прошедшей термовакuumную обработку, то можно оценить вклад времени воспламенения в общее время горения засыпки. Для этого из суммарного времени сгорания гранулы характерного размера (1 мм), определенного экспериментально, надо вычесть предполагаемое время сгорания гранулы: $1/50 \div 1/65 = 4.6 \cdot 10^{-3}$ с, т. е. время воспламенения составляет 23 % от времени сгорания засыпки. Следует отметить еще два интересных факта. В тех исследованиях, которые анализировали авторы ра-

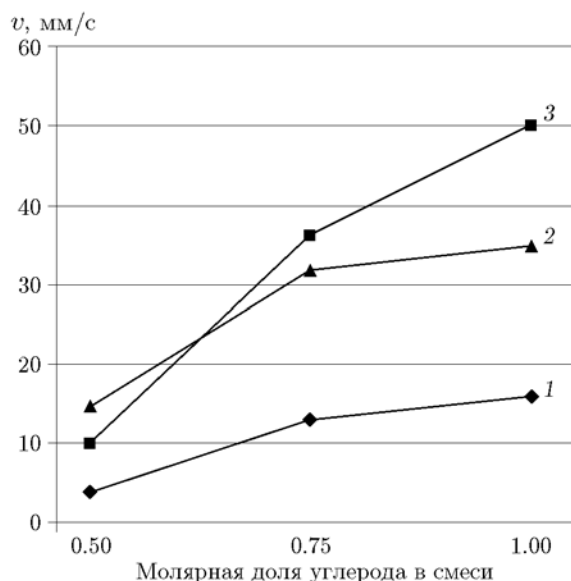


Рис. 6. Скорость горения порошковых (1), прессованных (2) и гранулированных (3) смесей $Ti + xC$

бот [4, 12–14], а также в экспериментах, проведенных ими, скорость горения прессованных образцов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) была больше, чем у наших образцов насыпной плотности. Однако для гранулированных смесей соотношение между скоростями горения зависит от содержания углерода в смеси. Если при $x = 0.5$ скорость горения прессованных образцов [4, 12] больше, чем гранулированных, то при $x = 1$, как уже отмечалось, она меньше [4, 12–14], чем гранулированных. Для смесей с $x = 0.75$ скорости горения прессованных образцов [4] и гранулированных засыпок практически равны. Такие же соотношения между скоростями горения гранулированных смесей насыпной плотности и прессованными образцами получены в экспериментах, проведенных авторами (рис. 6). Зависимости скорости горения от состава порошковых и гранулированных смесей насыпной плотности, а также от состава прессованных образцов показаны на рис. 6. Заметный рост скорости горения порошковых и прессованных образцов наблюдается только при изменении состава смесей от $x = 0.5$ до $x = 0.75$. В интервале $0.75 < x < 1$ увеличение скорости составляет всего 10 %. Для гранулированной смеси скорость горения заметно растет во всем исследованном диапазоне содержания сажи в смеси. Этот результат является дополнительным подтверждением того факта, что ме-

ханизм распространения волны горения в гранулированных смесях отличается от механизма в порошковых смесях как насыпной плотности, так и прессованных.

ВЫВОДЫ

Выявлено увеличение скорости горения гранулированных смесей титана с сажой при росте доли углерода в смеси.

Показано, что линейная скорость горения гранулированных смесей в несколько раз выше, чем у аналогичных по составу порошковых. Также существенно выше массовая скорость горения гранулированных смесей, несмотря на более низкую насыпную плотность засыпки.

На основании экспериментальных данных и результатов расчетов установлена значительная (но не определяющая) роль лучистого теплообмена в механизме распространения волны горения по гранулированным смесям. Распространение фронта горения в гранулированных смесях обеспечивается комбинацией лучистого и кондуктивного механизмов передачи тепла.

Специально проведенные эксперименты с прессованными образцами показали, что высокая скорость горения гранулированных смесей не связана со специфическими особенностями исходных реагентов. Более низкая скорость горения прессованных образцов по сравнению с гранулированными для состава $Ti + xC$ обусловлена тормозящим действием примесного газовыделения. Дано объяснение этому факту в рамках конвективно-кондуктивной модели.

Показано, что скорость горения прессованных образцов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) больше, чем образцов насыпной плотности. Скорость горения гранулированных образцов может быть как ниже, так и выше, чем прессованных, в зависимости от содержания углерода в смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А. Исследование закономерностей горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в потоке инертного газа // Хим. физика. — 2013. — Т. 32, № 6. — С. 61–68.
2. Амосов А. П., Макаренко А. Г., Самборук А. Р., Сеплярский Б. С., Самборук А. А., Герасимов И. О., Орлов А. В.,

- Яценко В. В.** Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2011. — № 2. — С. 30–37.
3. **Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Костин С. В., Брауэр Г. Б.** Закономерности горения смесей $Ti + 0.5C$ и $Ti + C$ насыпной плотности в спутном потоке инертного газа // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 30–37.
 4. **Долуханян С. К., Акопян А. Г., Мержанов А. Г.** Взаимодействие интерметаллидов на основе циркония и кобальта с водородом в режиме горения // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 5. — С. 50–55.
 5. **Сеплярский Б. С.** Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.
 6. **Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г.** Роль конвективного теплопереноса в процессах «безгазового» горения (на примере горения системы $Ti + C$) // Докл. АН. — 2004. — Т. 399, № 1. — С. 72–76.
 7. **Горелик Г. Е., Левданский В. В., Лейцина В. Г., Павлюкевич Н. В.** О поглощении излучения в слое высокопористого материала // Инж.-физ. журн. — 1986. — Т. 50, № 6. — С. 999–1005.
 8. **Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А.** Экспериментальное исследование горения «безгазового» гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в спутном потоке аргона и азота // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 55–63.
 9. **Михеев М. А.** Основы теплопередачи. — М.: Госэнергоиздат, 1956.
 10. **Князык В. А., Мержанов А. Г., Соломонов В. Б., Штейнберг А. С.** Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 3. — С. 69–73.
 11. **Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А.** Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 1. — С. 79–90.
 12. **Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Некрасов Е. А.** О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 4. — С. 33–36.
 13. **Щербаков В. А., Питюлин А. Н.** Особенности горения системы $Ti-C-V$ // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 5. — С. 108–111.
 14. **Шкиро В. М., Боровинская И. П.** Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом // Процессы горения в химической технологии и металлургии. — Черноголовка, 1975. — С. 253–258.

*Поступила в редакцию 14/XII 2015 г.,
в окончательном варианте — 15/II 2016 г.*
