

заданное количество продукта на определенном расстоянии:  $\tau_r > \tau_x$ ;  $L_r > L$  ( $\tau_r$  — время пребывания смеси в реакторе;  $\tau_x$  — время химической реакции;  $L_r$  — путь, пройденный смесью в реакторе;  $L$  — длина реактора).

Разработка методики оптимизации технологического процесса на основе модели струйного реактора представляет собой самостоятельное исследование.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
2. Гришин А. М., Немировский В. Б. ФГВ, 1979, 15, 3, 135.
3. Гришин А. М., Немировский В. Б. ФГВ, 1981, 17, 2, 101.
4. Гришин А. М., Немировский В. Б. МЖГ, 1980, 1, 23.
5. Гришин А. М., Немировский В. Б. ПМТФ, 1983, 4, 93.
6. Астарита Дж., Марручи Дж. Основы гидромеханики невязкозских жидкостей.— М.: Мир, 1978.
7. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
8. Колбенов И. Л., Сармурзина Р. Г., Сокольский Д. В. и др. Докл. АН СССР, 1985, 284, 2, 416.
9. Джаугашин К. Е., Солдаткин А. В. Изв. СО АН СССР. Сер. техн., 1981, 2, 60.
10. Тепло- и массообмен. Справочник/Под ред. В. А. Григорьева и В. Н. Зорина.— М.: Энергоиздат, 1982.

Поступила в редакцию 29/1 1987,  
после доработки — 22/IX 1988

УДК 541

### МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДАЯ ФАЗА — ЖИДКОСТЬ ПРИ КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ И ЕГО РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ АКТИВАЦИИ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ

*К. И. Гаврилов, В. П. Любимой*

*(Томск)*

Изучение механизма и кинетики межфазного взаимодействия в волне горения порошковых систем крайне затруднено из-за больших скоростей и температур взаимодействия, высокой дисперсности используемых реагентов. Поэтому существует необходимость изучения указанных процессов на модельных легкоплавких системах с последующим переносом выявленных закономерностей на тугоплавкие системы [1, 2]. В настоящей работе на примере системы  $Bi + Cd + Pb$  рассмотрен механизм взаимодействия твердой и жидкой фаз при контактном плавлении. Это позволило указать возможные пути активации процесса горения порошковых систем.

В работе использовали кадмий, висмут и свинец чистотой 99,99%. Контактное плавление проводили в нестационарно-диффузионном режиме по методике, описанной в [3], при температуре  $110^\circ\text{C}$  (начало процесса  $93,3^\circ$ ). Эта температура обеспечивает малую скорость исследуемого процесса, а особенности межфазного взаимодействия на границе жидкость контактной прослойки — твердая фаза проявляются наиболее ярко [4]. Образцы из чистых металлов и бинарных сплавов для снятия напряжения подвергали перед контактном плавлением изотермическому отжигу 5 ч при температуре  $0,6 T$ , где  $T$  — температура плавления материала. Полученные образцы исследовали с использованием металлографического анализа, растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа.

Микроструктура границы кадмий — контактная прослойка при контактном плавлении в системе  $\text{Bi} + \text{Cd} + \text{Pb}$  ( $\times 200$ ) в ультразвуковом поле (б) и без него (а).

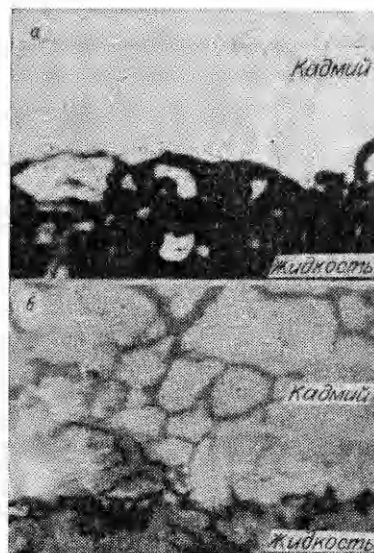
Кадмий контактировал со сплавами системы висмут — свинец различного состава. Из межфазных границ граница кадмий — жидкость контактной прослойки в большей степени, чем граница бинарный сплав — жидкость, моделирует процессы, протекающие при смачивании частиц тугоплавкого вещества эвтектической жидкостью в волне взаимодействия компонентов конденсированных систем. На фотографиях (см. рисунок) отражен тот факт, что жидкость контактной прослойки проникает по межзеренным границам кадмия, дробит его на отдельные зерна с последующим их растворением.

Это объясняется повышенной диффузионной подвижностью атомов другого сорта по границам зерен по сравнению с диффузионной подвижностью их в глубь зерна, приводящей к установлению концентраций, обеспечивающих процесс плавления. Роль диффузии по границам зерен возрастает с уменьшением растворимости компонентов в твердом состоянии [4]. Ранее установлено, что скорость растворения межзеренных границ кадмия жидкостью контактной прослойки системы  $\text{Bi} + \text{Cd} + \text{Pb}$  зависит от степени их возбуждения. Так, предварительная механическая деформация образцов кадмия в 5 и 10 % увеличивает на порядок величину проникновения жидкости по межзеренным границам [5]. Предварительная взаимная натирка образцов также приводит к ускоренному проникновению расплава жидкости по межзеренным границам [6].

В настоящей работе образцы кадмия перед контактном плавлением подвергали ультразвуковой обработке на установке УЗГ2-4М. Плавление проводили в условиях ультразвукового облучения введением ультразвуковых колебаний через среду термостата. В этих условиях (см. рисунок) глубина проникновения жидкости контактной прослойки по межзеренным границам кадмия возрастает на 2—3 порядка. Это можно объяснить не только увеличением энергии межзеренных границ кадмия, но и возникновением на межзеренной границе кавитации, избыточного давления, капиллярного эффекта [7, 8].

Проведенные эксперименты подтверждают литературные данные [9—13] о возможном диспергировании частиц тугоплавкого компонента при смачивании эвтектической жидкостью в волне взаимодействия компонентов порошковой смеси: границы и дефектные места служат очагами ускоренного растворения в эвтектической жидкости, по которым расплав проникает в глубь частиц тугоплавкого компонента, диспергируя их. Помимо того, наложение большого температурного градиента, вызванного движением фронта волны, вероятно, приводит к взрывообразному измельчению частиц тугоплавкого составляющего, а следовательно, и к увеличению площади диффузионного массообмена на межфазной границе.

В [14] показано, что при массовом содержании 40—45 % никрома в порошковой смеси титан + углерод + никром конечный продукт имеет микроструктуру с наиболее мелкодисперсной карбидной фазой, равномерно распределенной по всему объему материала. Отклонение от указанного содержания никрома приводит к росту карбидных частиц в конечном продукте (при одинаковом исходном порошке), получаемом методом технологического горения. Видимо, для проявления эффекта диспергирования в ходе безгазового горения требуется выполнение ряда



условий, среди которых время контакта расплава взаимодействующих компонентов с тугоплавкой частицей, скорость движения волны горения и протяженность зоны реакции. Так, если содержание нихрома в порошковой смеси не достигает 40 %, то скорость движения волны взаимодействия компонентов настолько велика, что диспергирование не успевает произойти. При содержании нихрома в порошковой смеси более 45 % время пребывания частицы карбида титана в расплаве нихрома возрастает и проявляется эффект роста частиц карбида титана. Другими словами, эффект «закалки» мелкодисперсной структуры пропадает.

Описанный механизм диспергирования частиц твердой фазы контактирующей с ней жидкостью определяет возможные пути активации взаимодействия порошковых систем: 1 — переход к предварительно возбужденным различными механическими способами или посредством облучения порошкам, имеющим развитую сильновозбужденную зернограничную поверхность; 2 — переход к ультрадисперсным порошкам; 3 — облучение ультразвуковым полем порошковой смеси в процессе безгазового горения; 4 — наложение сдвиговых напряжений в спрессованной порошковой смеси, которое приводит не только к ускорению диспергирования частиц тугоплавкого компонента, но и к активации образования эвтектической жидкости в местах соприкосновения разнородных частиц [15], что в конечном счете влечет к снижению температуры инициирования волны взаимодействия.

Среди методов понижения температуры инициирования волны безгазового горения конденсированных систем следует отметить возможность образования в контакте разнородных частиц метастабильной эвтектики [16, 17] при больших скоростях нагрева системы. Если ввести обозначения:  $L_i$  — теплота плавления  $i$ -го компонента;  $T_i$  — его температура плавления;  $Q_{1,2}$  — теплота смешения, то по формуле [17]

$$\exp \lambda_1 + \exp \lambda_2 = \exp(Q_{1,2}/RT_e),$$

где  $\lambda_i = (L_i/RT_i)[1 - (T_i/T_e)]$ , можно рассчитать температуру образования метастабильной жидкости в контакте разнородных веществ  $T_e$ , а следовательно, и температуру инициирования реакции взаимодействия порошковых систем при быстром нагреве.

Температуру самовоспламенения  $T_*$  смеси порошков Ni и Al определяли по показаниям термопары ВР5/ВР20 по методике, описанной в [18, 19]. Увеличение скорости нагрева порошковой смеси  $\omega$  приводит к значительному снижению температуры инициирования реакции взаимодействия:  $T_* = 640 \pm 2, 505 \pm 5, 470 \pm 20, 440 \pm 20, 420 \pm 20$  °C при  $\omega = 55 \pm 1, 85 \pm 3, 200 \pm 5, 340 \pm 10$  и  $600 \pm 20$  град/мин соответственно. Наложение сдвиговых напряжений на спрессованную и разогретую смесь порошков системы Al + Ni иницирует реакцию горения на 20–30° ниже температуры плавления наименьшей эвтектики системы (640 °C), т. е. при  $T_* = 610 \div 620$  °C.

Таким образом, изучение межфазного взаимодействия на границе твердая фаза — жидкость позволяет описать возможный механизм диспергирования частиц тугоплавкого вещества в волне безгазового горения и указать пути интенсификации взаимодействия реагентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корчагин М. А., Александров В. В. ФГВ, 1981, 17, 1, 72.
2. Александров В. В., Корчагин М. А. ФГВ, 1987, 23, 5, 55.
3. Михайлюк А. Г., Шебзухов А. А., Савинцев П. А. Изв. вузов СССР. Физика, 1970, 2, 13.
4. Рогов В. П., Савинцев П. А. Физ. химия поверхностных явлений в расплавах.— Киев: Наук. думка, 1971.
5. Савинцев П. А., Гаврилов К. И. Изв. вузов СССР. Физика, 1979, 5, 102.
6. Гаврилов К. И., Хайрулаев М. Р. // Адгезия расплавов и пайка материалов.— Киев: Наук. думка, 1984.— Вып. 12.
7. Петрунин П. Е., Маркова И. Ю., Екатова Е. С. Металловедение пайки.— М.: Металлургия, 1976.

8. Абрамов О. В., Харбенко И. Г., Швегла Ш. Ультразвуковая обработка материалов.— М.: Машиностроение, 1984.
9. Мальцев В. М., Писковский С. В., Селезнев В. А. Хим. физика, 1984, 3, 12, 1750.
10. Андреев В. А., Левашов Е. А., Мальцев В. М. и др. ФГВ, 1987, 23, 6, 65.
11. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Расколенко Л. Г. и др. Докл. АН СССР, 1986, 286, 4, 911.
12. Максимов Ю. М., Кирдянкин А. И., Мержанов А. Г. и др. ФГВ, 1984, 20, 6, 83.
13. Доронин В. Н., Итин В. И., Барелко В. В. Докл. АН СССР, 1986, 286, 5, 1155.
14. Гаврилов К. И. // Тез. докл. 7 Всесоюз. научно-техн. конф. «Горячее прессование в порошковой металлургии».— Новочеркасск, 1988.
15. Авакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов.— Новосибирск: Наука, 1979.
16. Батырмурзаев Ш. Д., Дажаев П. Ш., Пацхверова Л. С. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, 13, 351.
17. Кармоков А. М., Кириллов В. М. Изв. вузов СССР. Физика, 1976, 1, 94.
18. Александров В. В., Смирнов В. И., Болдырев В. В. ФГВ, 1979, 15, 3, 53.
19. Маслов В. М., Боровинская И. Г., Мержанов А. Г. ФГВ, 1978, 14, 5, 79.

*Поступила в редакцию 18/V 1987,  
после доработки — 5/IX 1988*

УДК 534.222.2 + 536.46

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДОЗВУКОВОГО И ДЕТОНАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАЗОВ В ИНЕРТНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

*А. В. Пилаев, Г. А. Лямин  
(Новосибирск)*

1. По сравнению с трубами с шероховатостями на стенках или искусственными препятствиями пористые среды (ПС) характеризуются гораздо более высоким коэффициентом сопротивления. В связи с этим в волнах реакции, распространяющихся по заполненной газом нереагирующей ПС, существенно выше потери импульса, тепла и сильнее турбулизован поток газа, поэтому при одинаковых начальных условиях (для газа) в трубах и ПС отличаются и параметры, и структура волн. Сложный характер протекающих в зоне реакции процессов препятствует теоретическому моделированию горения газов в ПС, что особенно касается вопроса о выборе режима и механизма сгорания в зависимости от начального состояния всей системы.

В [1—3] изучали режимы медленного горения (МГ) метано- и пропановоздушных смесей газов в засыпках из шариков и в пенополиуретане со скоростями пламени  $D \leq 5$  м/с. Получены зависимости  $D(p_0)$  при начальных давлениях  $p_0 \leq 4 \div 30$  атм и приведены данные о структуре фронта пламени и конечных температуре и давлении в системе. В аналогичных ПС с более активными смесями газов в работах [4—6], выполненных в узком диапазоне надкритических давлений и при небольшом варьировании размеров пор  $d_p$ , реализованы сверхзвуковые (детонационные) режимы горения (ДГ) с  $D \geq 600$  м/с.

Дальнейшие исследования [7—9] показали, что в активных смесях даже в мелких фракциях частиц существует только стационарное ДГ (ниже  $p_0^*$  устойчивых режимов горения не наблюдали), для менее активных смесей  $C_2H_2$  и  $H_2$  с  $O_2$  или воздухом возможны оба режима и в зависимости от  $p_0$  в одной и той же газовой смеси распространяется дозвуковое либо детонационное горение (здесь и в дальнейшем под  $p_0^*$  понимается такое  $p_0$ , ниже которого в ПС невозможно стационарное распространение ни детонации, ни пламени). Установлено также, что минимальные стационарные скорости детонации  $D_3^*$  слабо зависят от состава смеси и размера частиц  $\delta$  ПС и составляют 400—800 м/с, а при