

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ ТИТАН — УГЛЕРОД

Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков, Ю. М. Максимов  
(Томск)

В рамках подхода [1, 2], позволяющего производить количественные расчеты диффузионно-контролируемых процессов неизотермического взаимодействия безгазовых систем, дается анализ стационарных режимов распространения волны горения в смесях титана с углеродом для широкого диапазона изменения физико-химических параметров. При анализе задачи размер частиц титана полагается достаточно малым, чтобы связанные с капиллярным растеканием жидкого металла эффекты [3, 4] не оказывали заметного влияния на скорость взаимодействия. В этом случае исходную смесь с момента плавления титана можно моделировать плоскими ячейками, состоящими из чешуйчатых частиц углерода, окруженных жидким металлом. Размер ячеек  $R_0$  определяется размером частиц углерода  $r_0$  и его содержанием в исходной смеси.

Как видно из фазовой диаграммы системы титан — углерод (рис. 1), при температурах, больших температуры плавления металла  $T_*$ , в ходе реакции могут образовываться две фазы: карбид титана и раствор углерода в жидком титане. Поэтому диффузионная задача, описывающая взаимодействие расплавленного титана с углеродом в отдельной ячейке волны горения (рис. 2), включает уравнения диффузии углерода в слое карбида титана

$$u \cdot \partial c / \partial x = D_1(T) \cdot \partial^2 c / \partial r^2, \quad r_1(x) \leq r \leq r_2(x) \quad (1)$$

и растворе углерода в жидком металле

$$u \cdot \partial c / \partial x = D_2(T) \cdot \partial^2 c / \partial r^2, \quad r_2(x) \leq r \leq R_0 \quad (2)$$

с начальными

$$x = 0 : r_1 = r_2 = r_0 = c_0 R_0, \quad c(r) = \begin{cases} 1, & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases}$$

и граничными условиями

$$\begin{aligned} x > 0 : r = r_1, c = c_1, (1 - c_1)u dr_1/dx &= D_1(T) \partial c(r_1, x) / \partial r, \\ r = r_2 - 0, c = c_2, r = r_2 + 0, c = c_p, \\ (c_2 - c_p)u dr_2/dx &= -D_1(T) \partial c(r_2 - 0, x) / \partial r + D_2(T) \partial c(r_2 + 0, x) / \partial r, \\ r = R_0, \partial c(R_0, x) / \partial r &= 0. \end{aligned}$$

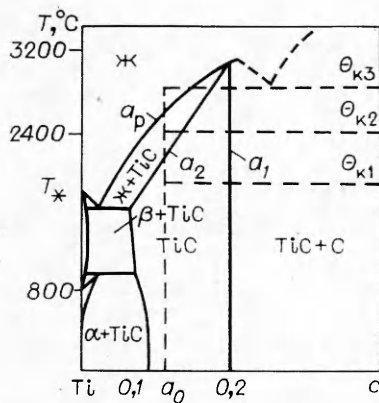


Рис. 1. Фазовая диаграмма [5].

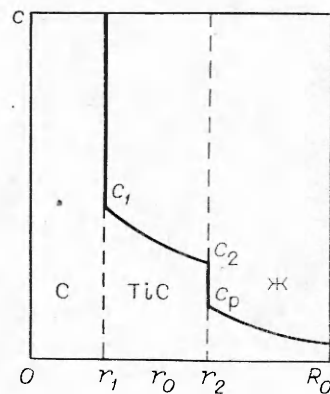


Рис. 2. Ячейка волны горения.

Скорость тепловыделения, определяемая потоками углерода в слой карбида

$$P_1 = -\rho_c [D_1(T) \cdot \partial c(r_1, x) / \partial r + u_{c_1} \cdot dr_1 / dx]$$

и жидкий раствор

$$P_2 = -\rho_c [D_2(T) \cdot \partial c(r_2 + 0, x) / \partial r + u_{c_p} \cdot dr_2 / dx],$$

имеет вид, аналогичный [6]:

$$\Phi = Q_1 P_1 + (Q_2 - Q_1) P_2 = -Q_1 \rho_c u \cdot dr_1 / dx + (Q_2 - Q_1) u \rho_c \frac{d}{dx} \int_{r_2}^{R_0} c(r) dr. \quad (3)$$

Диффузионная задача (1)–(3) вместе с уравнением теплопроводности во всей совокупности ячеек

$$a_T \cdot d^2 T / dx^2 - u \cdot dT / dx + N \Phi / c_V = 0 \quad (4)$$

и краевыми условиями для него

$$x = 0 : T = T_*, \quad dT / dx = u (T_* - T_0) / a_T, \quad x = \infty : T = T_K$$

описывает стационарную волну горения в рассматриваемой системе в условиях лимитирующего действия диффузии углерода к поверхностям раздела фаз.

В (1)–(4) использованы следующие обозначения:  $u$  — скорость горения;  $\rho_c$  — плотность углерода;  $Q_1, Q_2$  — тепловые эффекты образования карбидной фазы и растворения углерода в жидкости в расчете на единицу массы неметалла;  $D_i = D_{i0} \exp(-E_i / RT)$  — коэффициенты диффузии углерода в карбиде ( $i=1$ ) и растворе ( $i=2$ );  $R$  — газовая постоянная;  $D_{i0}, E_{i0}$  — предэкспоненты и энергии активации диффузии;  $x, r$  — координаты вдоль образца и в отдельной ячейке ( $r \ll x$ );  $r_i$  — координаты границ раздела фаз; углерод — карбид ( $i=1$ ) и карбид — раствор ( $i=2$ ) (см. рис. 2);  $c$  — эффективная массовая концентрация углерода, учитывающая стфановский поток и связанная с истинной  $a$  соотношением  $c = (1 + \delta)a / (1 + \delta a)$ , где  $\delta = (\rho_m - \rho_c) / \rho_c$  [6];  $\rho_m$  — плотность металла;  $c_1, c_2$  — соответственно верхняя и нижняя границы области гомогенности карбида титана;  $c_p$  — растворимость углерода в жидкости;  $N = 1 / R_0$  — число ячеек в единицах объема;  $T_0, T_K$  — начальная и конечная температуры;  $c_0$  — количество углерода в исходной смеси (стехиометрии соединения  $TiC_{1,0}$  соответствует значение  $c_0 = 0,33$ );  $c_V$  — теплоемкость единицы объема среды;  $a_T$  — температуропроводность.

Задача (1)–(4) решалась численно на ЭВМ в безразмерных переменных

$$\Theta = E_1 (T - T_*) / RT_*^2, \quad q = d\Theta / d\xi, \quad \xi = xu / a_T, \quad z_i = r_i / R_0, \\ D_1(\Theta) = \exp(\Theta / (1 + \beta\Theta)), \quad D_2(\Theta) = \varepsilon \exp(\sigma\Theta / (1 + \beta\Theta)), \\ \omega = u / u_*, \quad u_*^2 = a_T D_1(T_*) / R_0^2.$$

Параметры задачи  $\gamma = RT_*^2 c_p / E_1 Q_1$ ,  $\varepsilon = D_2(T_*) / D_1(T_*)$ ,  $\sigma = E_2 / E_1$ ,  $\beta = RT_* / E_1$ ,  $Q = (Q_2 - Q_1) / Q_1$ ,  $\Theta_0 = E_1 (T_0 - T_*) / RT_*^2 < 0$  варьировались в пределах:  $\Theta_0 = -6 \div -13$ ;  $\gamma = 0,01435 \div 0,02$ ;  $c_0 = 0,2 \div 0,43$ ;  $\varepsilon = 1 \div 500$ ;  $Q = -1 \div 1$ ;  $\sigma = 0 \div 1$ . Значения  $\beta = 0,065$  и  $\gamma = \gamma_0 = 0,01435$  соответствуют энергии активации диффузии углерода в слое  $TiC$   $E_1 = 60$  ккал/моль [7], расчетной температуре горения стехиометрической смеси  $T_K = 3200$  К [8], температуре плавления титана  $T_* = 1940$  К, карбида титана  $T_{пл} = 3470$  К [5, 7] ( $\Theta_{пл} = 12$ ) и начальной температуре  $T_0 = 300$  К ( $\Theta_0 =$

= -13). Линии фазовой диаграммы аппроксимировались следующим образом:

$$c_1 = \text{const} = 0,33, \quad c_2 = 0,19 + 0,14\Theta/\Theta_{\text{пл}},$$

$$c_p(\Theta) = \begin{cases} 0,02 + 0,26\Theta/\Theta_{\text{пл}}, & \Theta < 8,5, \\ 0,05 + 0,22\Theta^2/\Theta_{\text{пл}}^2 + 0,06\Theta/\Theta_{\text{пл}}, & 8,5 \leq \Theta \leq \Theta_{\text{пл}}. \end{cases} \quad (5)$$

При достижении какой-либо из межфазных поверхностей границ ячейки ( $z=0$ ,  $z=1$ ) краевое условие на этой поверхности заменялось условием  $(\partial c/\partial z)_{0,1} = 0$ .

Значение  $Q < 0$  соответствует случаю, когда процесс перехода углерода из слоя TiC в жидкий раствор сопровождается поглощением тепла. Если  $Q > 0$ , растворение углерода в жидкости идет с выделением тепла, при  $Q = 0$  этот процесс термонеutralен. Необходимость расчета для  $Q \geq 0$  вызвана отсутствием данных по теплоте растворения углерода в жидком титане  $Q_2$ . Однако в литературе имеются качественные соображения в пользу того, что  $Q > 0$ . Указанные предположения основаны на том, что парциальная теплота образования фазы переменного состава (см., например, [9]) АВ в некоторой системе А—В определяется количеством связей А ↔ В. Поэтому для фаз с меньшим количеством внедренного компонента (твердые и жидкие растворы, полукарбиды металлов  $M_2C$ , низшие окислы, нитриды) парциальная теплота образования всегда выше парциальных теплот образования фаз, содержащих большее количество этого компонента. Наоборот, общее количество выделенного тепла при образовании единицы массы продукта всегда выше у тех фаз, которые содержат большее количество внедренного реагента, поскольку оно определяется абсолютным содержанием последнего в продукте взаимодействия.

Первый интеграл уравнений (1)–(5), определяющий конечную температуру в волне горения, имеет вид

$$\Theta_{ki} = \Theta_0 + \begin{cases} c_0/\gamma, & c_0 \geq c_2(\Theta_k), \quad i = 1, \\ (c_0 + Qc_p(c_2 - c_0)/(c_2 - c_p))/\gamma, & c_p(\Theta_k) < c_0 < c_2(\Theta_k), \quad i = 2, \\ c_0(1 + \Theta)/\gamma, & c_0 \leq c_p(\Theta_k), \quad i = 3. \end{cases} \quad (6)$$

Видно, что конечная температура определяется исходным соотношением компонентов  $c_0$ , степенью теплоаккумуляции  $\gamma$ , соотношением между теплотами образования фаз  $Q$  и геометрией диаграммы состояния, т. е. ходом кривых  $c_p(\Theta)$  и  $c_2(\Theta)$ . Состояние конечного продукта в волне горения зависит от положения фигуративной точки  $\Theta_{ki} - c_0$  на диаграмме состояния. Если при заданном  $c_0$  температура горения такова, что выполняется условие  $c_2(\Theta_k) \leq c_0 \leq c_1$ , конечным продуктом является карбид титана заданного состава ( $\Theta_k = \Theta_{k1}$ ). В случае  $c_p(\Theta_k) < c_0 < c_2(\Theta_k)$  конечный продукт двухфазный и состоит из карбида титана и жидкого раствора ( $\Theta_k = \Theta_{k2}$ ). Наконец, при  $c_0 \leq c_p(\Theta_k)$  конечный продукт представляет собой только раствор углерода в жидком титане. Образование карбида титана как целевого продукта взаимодействия в этом случае будет происходить за волной горения путем кристаллизации из остывающего жидкого раствора ( $\Theta_k = \Theta_{k3}$ ).

В связи с тем, что образование нестехиометрического карбида или двухфазного продукта на завершающих этапах реакции может происходить из жидкого раствора с поглощением тепла [10] в силу положительности величины  $Q = (Q_2 - Q_1)/Q_1$ , при горении таких смесей возможны режимы распространения с перегревом вещества во фронте сверх адиабатической температуры реакции за счет тепла, выделяющегося в стадии растворения. Температура перегрева  $\Theta_*$  и скорость горения определялись из решения краевой задачи для уравнения

$$dq/d\Theta = 1 - \Phi/\gamma\omega^2 q, \quad q(0) = -\Theta_0, \quad (7)$$

следующего из (4) при замене  $q = q\Theta/d\xi$ , с условием, чтобы моменту обращения теплового потока  $q(\Theta = \Theta_*, \omega)$  в нуль соответствовало  $\Phi = 0$ ,  $\eta_p + \eta_k = 1$ . В зависимости от параметров  $\Phi(\Theta_*)$  может либо обращаться в нуль, и тогда (7) при  $\Theta = \Theta^*$  имеет особую точку типа «седла», выход из которой в область отрицательных значений  $q$  задается сепаратрисой

$$q(\Theta_* - \Delta\Theta, \omega) = 0,5 - \sqrt{0,25 - \Phi'(\Theta_*)/\gamma\omega^2},$$

либо оставаться положительной. В последнем случае точка  $\Theta_*$  не является особой, и направление выхода из нее определяется соотношением

$$q(\Theta_* - \Delta\Theta, \omega) = -\sqrt{-2\Phi(\Theta_*)\Delta\Theta/\gamma\omega^2},$$

представляющим собой конечно-разностную аппроксимацию уравнения (7) при  $q(\Theta_*) = 0$ , где  $\Delta\Theta < 0$  — шаг интегрирования.

Основные типы структур волны горения представлены на рис. 3. Видно, что распространение фронта в рассматриваемой системе происходит, как правило, с широкими по температуре зонами реакции, что согласуется с экспериментами [11]. Количество углерода, связанного в карбиде  $\eta_k$  и жидком растворе  $\eta_p$  к моменту достижения максимума суммарной скорости тепловыделения, невелико и для стехиометрической смеси (см. рис. 3, а) равно

$$\eta_k = \int_{z_1}^{z_2} c(z) dz/c_0 = 0,18; \quad \eta_p = \int_{z_2}^1 c(z) dz/c_0 = 0,22.$$

Ведущей стадией процесса, за исключением сильно подогретых нестехиометрических смесей (см. рис. 3, з), является реакция карбидизации  $\Phi_k$ .

Возникновение широких зон обусловлено перераспределением углерода в стадиях карбидизации  $\Phi_k$  и растворения  $\Phi_p$ , взаимодействие которых для  $Q > 0$  при изменении начальной температуры  $\Theta_0$  и состава исходной смеси приводит к различным режимам распространения фронта (см. рис. 3, а—з). Как видно из рис. 3, а, образование промежуточного продукта в низкотемпературных участках волны горения идет с выделением тепла ( $\Phi_p > 0$ ). С ростом температуры жидкий раствор начинает расходоваться в реакции карбидообразования, что сопровождается поглощением тепла ( $\Phi_p$  принимает отрицательные значения) и уменьшением суммарной скорости тепловыделения. Появление второго максимума на кривой  $\Phi(\xi)$  (см. рис. 3, а) вызвано окончанием промежуточной эндотермической стадии, после чего карбид образуется только через стадию карбидизации  $\Phi_k$ . Подобные режимы реализуются и при горении нестехиометрических смесей, по составу близких к верхней границе области гомогенности ( $0,28 \lesssim c_0 \lesssim 0,33$ ).

Во всех остальных случаях ( $c_0 < 0,28$ ) стадия карбидизации промежуточная. Процесс взаимодействия завершается стадией растворения  $\Phi_p$ , которая в зависимости от начальной температуры может протекать либо с выделением тепла, либо с поглощением. При начальной температуре  $\Theta_0 = -13$  образование конечного продукта (однофазного нестехиометрического карбида) в высокотемпературных участках фронта происходит из жидкого раствора и сопровождается эндотермическим эффектом (см. рис. 3, б). Максимум температуры достигается несколько раньше окончания стадии карбидизации. Величина перегрева  $\Theta_* - \Theta_{к1}$  определяется диффузионными параметрами  $\epsilon$ ,  $\sigma$  и величиной  $Q$ . Так, для  $\epsilon/\sigma = 100/0,1$   $\Theta_* - \Theta_{к1}$  возрастает от 0,05 при  $Q = 0,1$  до 0,6 при  $Q = 0,4$ .

Распространение волны горения с перегревом вещества во фронте реализуется также в случае двухфазного конечного продукта ( $\Theta_k = \Theta_{к2}$ ).

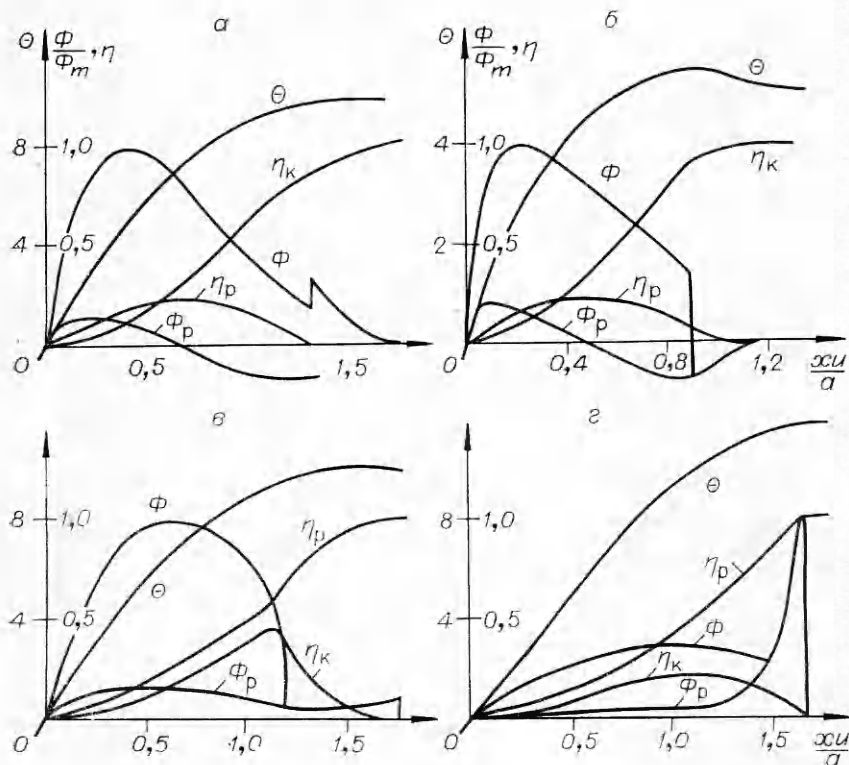


Рис. 3. Структуры волн горения в системе Ti—C;  $Q=0,3$ ,  $\gamma=0,01435$ ,  $\sigma=0,1$ ,  $\varepsilon=100$ .

а)  $c_0=0,33$ ,  $\Theta_0=-13$ ,  $\Theta_K=10$ ,  $\omega=11,49$ ; б)  $c_0=0,26$ ,  $\Theta_0=-13$ ,  $\Theta_K=5,12$ ,  $\omega=6,42$ ; в)  $c_0=0,23$ ,  $\Theta_0=-10,84$ ,  $\Theta_K=10$ ,  $\omega=16,6$ ; г)  $c_0=0,23$ ,  $\Theta_0=-9,14$ ,  $\Theta_K=11,7$ ,  $\omega=23,2$ .

Для этого необходимо, чтобы при заданных начальных условиях  $\gamma$ ,  $\Theta_0$ ,  $c_0$  конечная температура во фронте соответствовала двухфазной области на диаграмме состояния.

Дальнейшее повышение начальной температуры приводит к тому, что растворимость неметалла в жидкости при температуре горения становится выше исходного количества углерода. В результате весь углерод может полностью раствориться в расплавленном титане, образуя жидкий раствор в качестве конечного продукта взаимодействия. Температура горения повышается до  $\Theta_{K3}$ , определяемого теплотой растворения неметалла в жидкости, поскольку образующаяся в ходе реагирования карбидная фаза (см. рис. 3, в, г) в этом случае есть промежуточный продукт, исчезающий в момент окончания реакции. При этом от того, насколько велика разность между  $\Theta_{K3}$  и температурой в точке ликвидуса, соответствующей данному составу на фазовой диаграмме (или, что то же самое, между  $c_p(\Theta_K)$  и  $c_0$ ), существенным образом зависит структура волны горения. Если при подогреве  $\Theta_0 = -10,84$  ( $\Theta_{K3} = 10$ ) горение происходит с широкой по температуре зоной реакции и определяется стадией карбидизации (см. рис. 3, в), то при подогреве выше  $\Theta_0 = -9,3$  происходит смена ведущей стадии и изменение характера распределения тепловыделения в волне горения. Как видно из рис. 3, г, в последнем случае ведущей стадией является реакция растворения углерода в жидкости с максимумом, расположенным вблизи конечной температуры. Возможность реализации узкой по температуре зоны реакции в условиях определяющего действия стадии растворения обусловлена дополнительной активацией этой стадии температурной зависимостью растворимости, которая

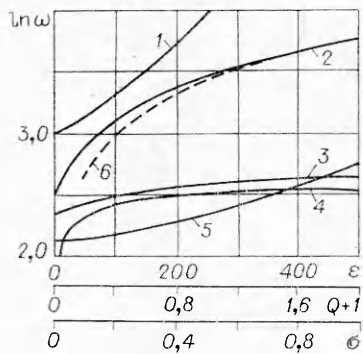


Рис. 4. Зависимость скорости горения от соотношения теплот образования (5), отношения коэффициентов диффузии (2, 4) и энергий активации (1, 3) при  $\gamma = 0,01435$ .

- 1 —  $c_0 = 0,23$ ,  $\Theta_0 = -9,14$ ,  $Q = 0,3$ ,  $\varepsilon = 100$ ;  
 2 —  $c_0 = 0,23$ ,  $\Theta_0 = -9,14$ ,  $Q = 0,3$ ,  $\sigma = 0,1$ ;  
 3 —  $c_0 = 0,33$ ,  $\Theta_0 = -13$ ,  $Q = 0,3$ ,  $\varepsilon = 100$ ;  
 4 —  $c_0 = 0,33$ ,  $\Theta_0 = -13$ ,  $Q = 0,3$ ,  $\sigma = 0,1$ ;  
 5 —  $c_0 = 0,33$ ,  $\Theta_0 = -13$ ,  $\varepsilon = 100$ ,  $\sigma = 0,1$ ;  
 6 —  $\ln \omega = \ln 2 + \ln \varepsilon / 2$ .

при  $\Theta_{из} \rightarrow \Theta_{пл} = 12$  быстро стремится к значению на верхней границе области гомогенности карбида титана (см. рис. 1).

Обратимся теперь к рассмотрению влияния параметров задачи  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $Q$ ,  $\Theta_0$ ,  $\gamma$  и геометрии фазовой диаграммы на скорость волны горения и закономерности ее распространения. Изменение соотношения между теплотами образования фаз в интервале  $-1 \leq Q \leq 1$  ( $0 \leq Q_2 \leq 2Q_1$ ) приводит к незначительному увеличению скорости горения (рис. 4, 5). При этом происходит смещение максимума скорости тепловыделения в область более низких температур и глубин превращения.

Существенно различное влияние на процесс горения стехиометрической и нестехиометрической смесей оказывает соотношение между коэффициентами диффузии углерода в стадиях растворения и карбидизации, которое характеризуется параметрами  $\varepsilon$  и  $\sigma$ . Если для стехиометрической смеси рост коэффициента жидкофазной диффузии и его активации (т. е. увеличение  $\varepsilon$  и  $\sigma$ ) практически не влияет на скорость горения (см. рис. 4, 3, 4) и приводит только к расширению зоны догорания, то для смесей состава  $c_0 < 0,28$  с ростом  $\varepsilon$  и  $\sigma$  происходит непрерывное увеличение скорости горения, вызванное переходом ведущей роли к стадии растворения (см. рис. 3, 2, рис. 4, 1, 2). Последнее подтверждается тем, что зависимость для нестехиометрической смеси с ростом  $\varepsilon$  асимптотически стремится к кривой  $\ln \omega = \ln 2 + \ln \varepsilon / 2$ , поэтому при  $\varepsilon \gg 1$  скорость горения определяется величиной коэффициента жидкофазной диффузии

$$u = \omega \sqrt{a_T D_1 (T_*) / R_0^2} \approx 2 \sqrt{\varepsilon a_T D_1 (T_*) / R_0^2} = 2 \sqrt{a_T D_2 (T_*) / R_0^2}.$$

Влияние начальной температуры стехиометрической смеси и степени ее разбавления  $\alpha$  представлено на рис. 5. Сопоставление рассчитанного значения безразмерной скорости горения с экспериментально найденной в [11] величиной для неразбавленной и неподогретой смеси показало, что значение коэффициента пропорциональности между ними  $B = 0,262$  см/с, т. е.  $u_{экс} = \omega B = 3$  см/с. Важно, что величина  $B$ , как видно из рис. 5, во всем диапазоне варьирования  $\Theta_0$  и  $\alpha$  остается практически постоянной, изменяясь не более чем на 20%. Поскольку по смыслу выбранного масштаба  $B = \sqrt{a_T D_1 (T_*) c_0^2 / r_0^2}$ , то, задавшись размером части-

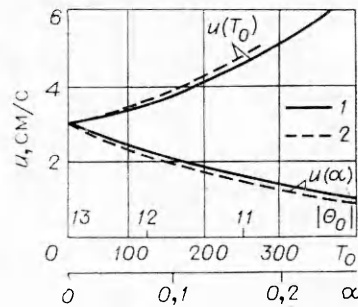


Рис. 5. Влияние начальной температуры  $\Theta_0$  и степени разбавления  $\alpha$  на скорость горения.

- 1 — эксперимент [11]; 2 — расчет для  $c_0 = 0,33$ ,  $Q = 0,3$ ,  $\sigma = 0,1$ ,  $\varepsilon = 100$ .

при  $\Theta_{из} \rightarrow \Theta_{пл} = 12$  быстро стремится к значению на верхней границе области гомогенности карбида титана (см. рис. 1).

Обратимся теперь к рассмотрению влияния параметров задачи  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $Q$ ,  $\Theta_0$ ,  $\gamma$  и геометрии фазовой диаграммы на скорость волны горения и закономерности ее распространения.

Изменение соотношения между теплотами образования фаз в интервале  $-1 \leq Q \leq 1$  ( $0 \leq Q_2 \leq 2Q_1$ ) приводит к незначительному увеличению скорости горения (рис. 4, 5). При этом происходит смещение максимума скорости тепловыделения в область более низких температур и глубин превращения.

Существенно различное влияние на процесс горения стехиометрической и нестехиометрической смесей оказывает соотношение между коэффициентами диффузии углерода в стадиях растворения и карбидизации, которое характеризуется параметрами  $\varepsilon$  и  $\sigma$ . Если для стехиометрической смеси рост коэффициента жидкофазной диффузии и его активации (т. е. увеличение  $\varepsilon$  и  $\sigma$ ) практически не влияет на скорость горения (см. рис. 4, 3, 4) и приводит только к расширению зоны догорания, то для смесей состава  $c_0 < 0,28$  с ростом  $\varepsilon$  и  $\sigma$  происходит непрерывное увеличение скорости горения, вызванное переходом ведущей роли к стадии растворения (см. рис. 3, 2, рис. 4, 1, 2). Последнее подтверждается тем, что зависимость для нестехиометрической смеси с ростом  $\varepsilon$  асимптотически стремится к кривой  $\ln \omega = \ln 2 + \ln \varepsilon / 2$ , поэтому при  $\varepsilon \gg 1$  скорость горения определяется величиной коэффициента жидкофазной диффузии

$$u = \omega \sqrt{a_T D_1 (T_*) / R_0^2} \approx 2 \sqrt{\varepsilon a_T D_1 (T_*) / R_0^2} = 2 \sqrt{a_T D_2 (T_*) / R_0^2}.$$

Влияние начальной температуры стехиометрической смеси и степени ее разбавления  $\alpha$  представлено на рис. 5. Сопоставление рассчитанного значения безразмерной скорости горения с экспериментально найденной в [11] величиной для неразбавленной и неподогретой смеси показало, что значение коэффициента пропорциональности между ними  $B = 0,262$  см/с, т. е.  $u_{экс} = \omega B = 3$  см/с. Важно, что величина  $B$ , как видно из рис. 5, во всем диапазоне варьирования  $\Theta_0$  и  $\alpha$  остается практически постоянной, изменяясь не более чем на 20%. Поскольку по смыслу выбранного масштаба  $B = \sqrt{a_T D_1 (T_*) c_0^2 / r_0^2}$ , то, задавшись размером части-

<sup>1</sup> Степень разбавления  $\alpha$  в расчетах задавалась изменением параметра  $\gamma = \gamma_0 / (1 + \alpha)$ , где  $\gamma_0 = 0,01435$  — теплоаккумуляция неразбавленной смеси.

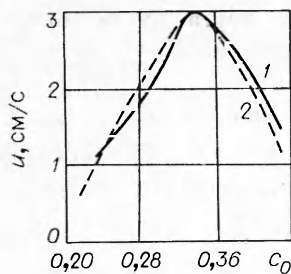


Рис. 6. Влияние состава исходной смеси на скорость горения.

1 — эксперимент [12]; 2 — расчет для  $\varepsilon=100$ ,  $Q=0,3$ ,  $\sigma=0,1$ ,  $\gamma=0,01435$ ,  $\Theta_0=-13$ .

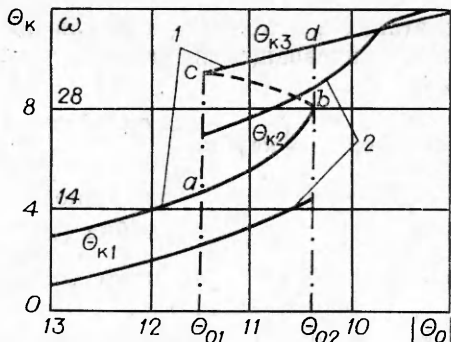


Рис. 7. Зависимость конечной температуры (1) и скорости горения (2) состава  $c_0=0,23$  от начальной температуры при  $\sigma=0,4$ ,  $\varepsilon=100$ ,  $\gamma=0,01435$ ,  $Q=0,3$ .

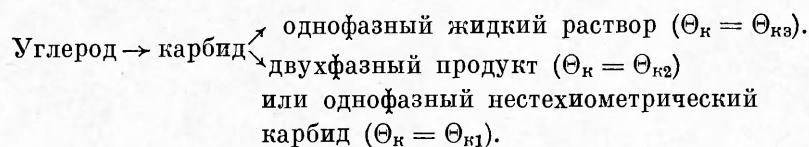
цы углерода  $r_0 = 10^{-5}$  см, коэффициентом температуропроводности  $a_r = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с и соотношением компонентов в стехиометрической смеси  $c_0 = 0,33$ , получим значение коэффициента диффузии углерода в слое карбида титана при температуре плавления титана  $D_1(T_*) = 0,6 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, которое хорошо совпадает с опытными данными [7].

Зависимость скорости горения от соотношения компонентов в исходной смеси в сопоставлении с экспериментами [12] представлена на рис. 6. Поскольку данные по скорости горения стехиометрического состава без подогрева и разбавления в [11 и 12] совпадают, то значение коэффициента  $B$  остается прежним. Как видно из рис. 6, максимум скорости горения соответствует стехиометрическому составу. Недостаток углерода приводит к снижению температуры и скорости горения. При избытке углерода ( $c_0 > 0,33$ ) в ходе взаимодействия образуется стехиометрический карбид, а оставшаяся часть свободного углерода выступает в качестве инертной добавки, приводя к уменьшению температуры  $\Theta_k = \Theta_0 + c_1(1 - c_0)/(1 - c_1)\gamma$  (где  $c_1$  — максимальная концентрация углерода в карбиде) и скорости горения.

Влияние начальной температуры на скорость и температуру горения нестехиометрических смесей, по составу близких к нижней границе области гомогенности, показано на рис. 7. На участке  $abcd$  кривой  $\Theta_k(\Theta_0)$  одному значению начальной температуры соответствуют три значения температуры горения: нижнее, среднее, верхнее. Участок  $cd$  соответствует однофазному жидкому раствору. Участок  $ab$  в зависимости от состава смеси отвечает или однофазному нестехиометрическому карбиду и двухфазному продукту, или только двухфазному продукту. Поэтому средний корень уравнений (5), (6), также отвечающий двухфазному продукту (участок  $bc$ ), должен быть отброшен, как не имеющий физического смысла, поскольку он требует уменьшения  $\Theta_k$  при увеличении  $\Theta_0$ . Решение краевой задачи подтвердило правильность отбора корней в области двухфазного продукта и показало, что при изменении начальной температуры от  $\Theta_{01}$  до  $\Theta_{02}$  (см. рис. 7, 2) существуют только два собственных значения  $\omega_n$  и  $\omega_b$ , соответствующих низкотемпературному ( $\Theta_{k1}$ ,  $\Theta_{k2}$ ) и высокотемпературному ( $\Theta_{k3}$ ) режимам распространения фронта. Перегиб на кривой  $\omega(\Theta_0)$  в области высокотемпературного режима при  $\Theta_0 > -9,6$ , означающий уменьшение чувствительности скорости горения к изменению  $\Theta_0$ , указывает на переход ведущей роли к стадии растворения.

Впервые неединственность значений температуры и скорости горения, обусловленная протеканием конкурирующих реакций, показана в [13]. Неединственность в рассматриваемой системе, как видно из рис. 3, б — г и рис. 7, заключается в возможности существования на завершаю-

щих этапах реакции двух исключаящих друг друга путей последовательного превращения углерода, которые представляются следующей схемой:



Реализация обоих путей протекания реакции может достигаться, по-видимому, аналогично [14] организацией высоко- и низкотемпературного режимов зажигания, которые обеспечивали бы необходимые для этого соответствующие положения фигуративной точки  $\Theta_K - c_0$  на диаграмме состояния.

Авторы благодарят В. Н. Вилюнова, Б. И. Хайкина, К. Г. Шкадинского и А. Г. Истратова за интерес к работе и полезные советы.

*Поступила в редакцию  
21/XI 1980*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. Докл. АН СССР, 1980. 255, 3.
2. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. ФГВ, 1980, 16, 3, 113.
3. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
4. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
5. Г. В. Самсонов, И. М. Вилицкий. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1977.
6. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян, К. Г. Шкадинский.— В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
7. В. С. Дергуиова, Ю. В. Левинский и др. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М.: Металлургия, 1974.
8. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
9. Соединения переменного состава. Сборник/Под ред. Б. Ф. Ормонта. Л.: Химия, 1969.
10. Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков, Ю. М. Максимов. ФГВ, 1981, 17, 4.
11. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
12. Т. С. Азатын. Канд. дис. ОИХФ АН СССР, 1980.
13. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1, 155.
14. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев, Л. А. Жукова.— В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.

#### ГОРЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ БОРА В ХЛОРЕ

*В. В. Головки, Я. И. Вовчук, Д. И. Полищук  
(Одесса)*

В последние годы изучению горения бора уделяется большое внимание [1—5], причем подавляющее большинство работ посвящено анализу реагирования бора в кислородсодержащих средах. В настоящей работе представлены результаты экспериментального и теоретического исследований горения одиночных частиц бора в атмосфере хлора.

Экспериментальные исследования кинетических характеристик горения бора проводились методом треков [6] на установке, конструкция