

3. Артамонов К. П. Термодинамическая устойчивость.— М.: Машиностроение, 1982.
4. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред.— М.: Наука, 1978.
5. Вайнштейн П. Б., Нигматулин Р. И. Горение смесей газа с частицами // ПМТФ.— 1971.— № 4.— С. 19.

г. Свердловск

Поступила в редакцию 19/1 1989,
после доработки — 4/XII 1989

УДК 536.46 + 661.665.2.046.4

Е. А. Левашов, Ю. В. Богатов, А. А. Миловидов

МАКРОКИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ СВС-ПРОЦЕССА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТИТАН — УГЛЕРОД

Рассмотрена макрокинетика СВС-систем на основе карбида титана. Использован метод высокочастотной киносъемки, позволивший наблюдать процессы формирования реакционной поверхности и химического реагирования. Механизм горения существенно зависит от удельной поверхности используемого углеродного материала. В случае низкоактивной сажи с удельной поверхностью $S = 10 \div 20 \text{ м}^2/\text{г}$ зарегистрированы стадии формирования реакционной поверхности и основного химического взаимодействия. В случае высокоактивной сажи с $S = 50 \div 100 \text{ м}^2/\text{г}$ в зоне прогрева не обнаружено областей капиллярного растекания металлов. Распространение волны горения лимитируется при этом капиллярным растеканием.

В настоящее время сложились несколько противоречивые представления о протекании физико-химических процессов в ведущей зоне волны горения. Так, в [1—4] указывалось, что в зоне прогрева происходит плавление частиц легкоплавкого реагента (титана), его капиллярное растекание по поверхности тугоплавкой сажи с параллельным и последовательным реагированием и образованием карбида титана. В зависимости от размера частиц титана возможен либо диффузионный, либо капиллярный режим горения [2].

В [5] предложен новый механизм реагирования при горении СВС-систем рассматриваемого типа. Методами синхронного излучения на рентгеновском дифрактометре выявлены элементарные процессы, происходящие при плавлении частицы металла-реагента на подложке графита. Жидкий компонент по поверхности графита не растекался. Расплав сразу же образует промежуточные продукты, разделяющие реагенты, а капиллярное растекание происходит по расстилающемуся «ковру» из первичных продуктов, т. е. идет одновременно с экзотермическим реагированием. Указанный механизм переносится на реальные СВС-композиции и делается вывод о ведущей стадии горения, коей является образование первичных продуктов в тонком приповерхностном слое частиц тугоплавкого реагента. Данный механизм позволяет сделать вывод, что нельзя разделять постадийно процессы капиллярного растекания и основного химического реагирования.

Однако, несмотря на высокую информативность метода синхротронного излучения, описанная в [5] методика эксперимента имеет некоторые недостатки, не позволяющие однозначно перенести все выводы модели на реальные СВС-системы. Отметим основные из них: скорость нагрева частицы электронным пучком может быть отлична от скорости нагрева частицы в волне горения реальных СВС-систем; в качестве углеродной подложки используется не сажа, а графит со значительно меньшей реакционной способностью и с адгезией по отношению к расплавам Ti и других металлов [6]; не учитывалось влияние интенсивного газ-выделения, играющего в реальных СВС-процессах важную роль как при подготовке исходных компонентов к реакции, так и при протекании самой реакции; степень разрешения метода (10^{-3} с) не дает возможности наблюдать стадию капиллярного растекания Ti по саже с характерным временем $\tau_k = 10^{-4} \text{ с}$ и стадию реакционной диффузии с $\tau_p =$

Марка высокоактивной сажи	S, м ² /г	\bar{d} , мкм	Марка низкоактивной сажи	S, м ² /г	\bar{d} , мкм
П514 (ПМ-50)	50—57	0,042	П705 (ПМ-30В)	20—26	0,13
П324 (ПМ-75)	75—82	0,033	П803 (ПМ-15)	13—15	0,15
П234 (ПМ-100)	95—100	0,029	П804Т (ПМ-15ТС)	13—16	0,12
К354 (ДГ-100)	90—100	0,027	Т900 (ТГ-10)	12—16	0,31

$= 10^{-4}$ с [2]. Данный недостаток ограничивает возможности метода синхротронного излучения применительно к быстрогорящим составам.

Различие характерных времен смачивания графита и сажи расплавом титана может отразиться на ведущей стадии всего процесса. Например, при увеличении времени смачивания медленной стадией может стать именно растекание.

Авторы [5] не обнаружили растекания жидкого реагента по поверхности более тугоплавкого и вместе с тем наблюдали растекание по «ковру» из первичных продуктов, возможно, по причине невысокого временного разрешения метода. Дело в том, что растилающийся «ковер» из первичных продуктов, по-видимому, может образоваться в результате переноса макроскопических объемов расплава по механизму смачивания, а не путем поверхностной диффузии. В рассмотренных системах более легкоплавкий компонент после расплавления смачивает поверхность тугоплавкого реагента с нулевым краевым углом. В этих условиях скорость перемещения периметра смачивания существенно выше скорости доставки жидкой массы из объема капли к периметру. Впереди растекающейся капли появляется тонкая пленка (ореол) жидкого реагента [7], взаимодействующая с подложкой с образованием первичных продуктов реакции. Основная масса расплава из объема капли к ее периметру перемещается по «ковру» продуктов.

Таким образом, появление первичных продуктов в тонком приповерхностном слое впереди капли, вероятно, можно связать с начальной стадией процесса — растеканием.

Скорость нагрева частицы Ti, находящейся в контакте с сажей, существенно влияет на механизм взаимодействия и на ширину пленки первичных продуктов. Согласно [8], при нагреве частицы титана размером $R_1 = 200$ мкм со скоростью 1,4 К/с толщина пленки составляет 10 мкм, а увеличение скорости до 1,6 К/с приводит к разрыву пленки карбида титана и растеканию расплавленного Ti по саже. В реальных СВС-системах скорость нагрева имеет порядок 10^7 — 10^8 К/с.

В соответствии с изложенным очевидна необходимость прямого наблюдения за процессами, протекающими в волне горения реальных СВС-систем в областях порядка размера частиц плавящегося реагента. Принципиально важно также определить структуру реакционной зоны и волны горения в целом. Это и явилось целью настоящей работы.

С помощью высокочастотных камер Цейтлуна и СКС проводилась киносъемка СВС-процесса. Частота съемки изменялась от 2000 до 6000 кадр/с при масштабе 2:1, обеспечивающем сорокократное увеличение на проекционном экране монтажного столика Кушава-16. В систему дополнительно подключался калибровочный отметчик времени с частотой 1 кГц. Исследовались системы Ti—C и Ti—C—Me. Использовались никель и хром в качестве металлической связки, а также металлические порошки следующих марок: титан ПТМ различной дисперсности (<50, >160 мкм и полидисперсный порошок), никель ПНЭ-1 (основная фракция 63—100 мкм), хром ПХ-1С (<50 мкм), ПХ20Н80 (<90 мкм); характеристики углерода приведены в таблице. Средние размеры частиц сажи указанных марок определялись методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе TESLA при увеличении 52 000.

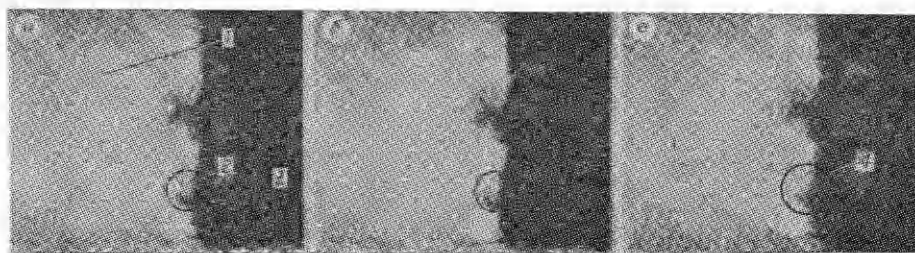


Рис. 1. Характерные кинограммы волны горения в системе Ti — C(T900) — Ni ($\times 20$).
Разница времени между кадрами 10^{-3} с.
1 — зона дореагирования; 2 — предочаг; 3 — исходные компоненты; 4 — очаг.

Шихта готовилась смешением порошков в шаровых мельницах. Плотность шихтовых брикетов поддерживалась постоянной (0,60). Синтез осуществлялся после локального теплового инициирования образцов прямоугольной формы и размером 40×80 мм в атмосфере воздуха. Прессованный образец помещался в асбестовую рубашку с окошком для кинорегистрации процесса распространения волны горения. Условия съемки и последующей обработки пленки в контрольных экспериментах практически не изменялись.

В результате высокочастотной киносъемки волны горения выявлены закономерности, известные из ранних экспериментальных и теоретических работ. Кроме того, обнаружены новые факты, позволившие разрешить указанные выше противоречия в объяснении механизма СВС.

При распространении волны синтеза образуется большое количество газов, которые фильтруются в направлении волны горения как через исходные компоненты в согласии с [9], так и в поверхностном слое прессованного штабика, омывая несгоревшую часть шихты. Скорость газового потока существенно превышает скорость распространения волны горения и достигает 70 м/с. Последняя рассчитана по длине трека выброшенной газами частицы за $5 \cdot 10^{-4}$ с. Горячий газ, прогревая экзотермическую смесь порошков, повышает температуру горения смеси. Не исключено, что разогретые газы играют также решающую роль в восстановлении окисных пленок на частицах металлов. Причем организация в шихтовой заготовке специальных каналов, облегчающих инфильтрацию газов от зоны горения в исходные компоненты, существенно увеличивает скорость горения u .

Подтверждением интенсифицирующей роли газовыделения служат результаты киносъемки волны горения в брикете, содержащем расслой, параллельные и перпендикулярные направлению распространения. Толщина расслоя не превышала 500 мкм. Скорость горения в параллельных каналах в среднем в 2 раза превышает скорость горения этой же смеси в объеме, не содержащем путей благоприятного отвода газов. Напротив, выход волны горения на канал, перпендикулярный направлению распространения, приводит к некоторой остановке и снижению величины u . Фронт горения вблизи параллельных каналов выгибается, образуя клин устойчивой формы. Выходя на перпендикулярный канал, клин исчезает, восстанавливается относительно плоский фронт горения.

Структура волны горения смесей, включающих сажу марок П705, П803, П804Т, Т900, представлена четырьмя областями: исходные компоненты, области прогрева, реакции и дореагирования. Область реакции состоит из очагов, локализованных вблизи частиц легкоплавкого реагента, поскольку форма этих очагов зависит от размера и формы частиц Ti. Первоначально образуются серые области, а затем на их месте появляются яркие вспышки. От момента формирования серых областей (пред-очагов) до вспышки проходит в среднем $2 \cdot 10^{-3}$ с. На рис. 1 приведены кинограммы волны горения в системе Ti — C(T900) — Ni. Кружком отмечен предочаг в зоне прогрева (рис. 1, а), на месте которого спустя

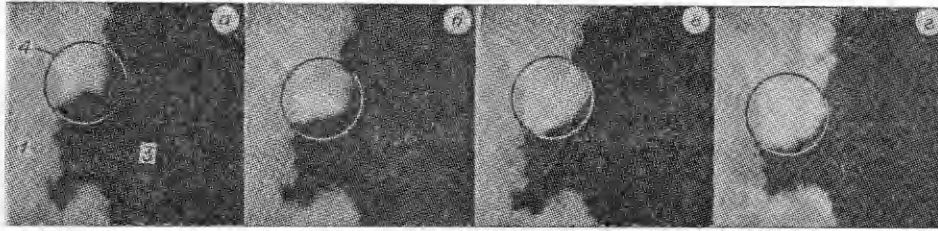


Рис. 2. Характерные кинограммы волны горения в системе Ti—C(ДГ100)—Ni ($\times 20$) (разница времени по отношению к кадру а, с: б — $1,1 \cdot 10^{-2}$, в — $1,7 \cdot 10^{-2}$, г — $2,7 \cdot 10^{-2}$; обозначения см. рис. 1).

$2 \cdot 10^{-3}$ с появляется очаг (рис. 1, в). Предочаги могут не контактировать с зоной горения. Тогда последующая вспышка отделена от предыдущей слоем непрореагировавшей шихты. Однако последние фрагменты встречаются редко. По данным фотометрирования температура серых областей в пределах 1400—1700 К, в то время как в очаге она достигает 2200—2700 К.

Таким образом, если при малых увеличениях наблюдений фронт горения плоский, а горение характеризуется некоторой постоянной скоростью u , то при больших увеличениях в силу структурной неоднородности и гетерогенности шихты явно прослеживается нестационарность. После очередной вспышки и возникновения очага наступает период депрессии. Фронт тормозится и ждет пока образуется поверхность, достаточная для реакции.

По данным киносъемки поверхности горящих образцов (независимо от формы и размеров исходного порошка титана) можно выделить три варианта возникновения очагов. В первом случае перед фронтом горения за время не менее $3 \cdot 10^{-4}$ с появляются предочаги округлой формы. Спустя 10^{-3} с на их месте возникают очаги в виде кольца или подковы. Во втором случае очаг полностью повторяет размер и форму округлых предочагов. Через $5 \cdot 10^{-3}$ с заметно падает температура этих очагов. Наконец, в третьем случае в зоне прогрева отмечаются точечные яркие вспышки, стадия образования видимых предочагов отсутствует.

Максимальный размер очага R_0 зависит от дисперсности порошка титана. Так, при $R_1 \leq 50$ мкм $R_0 = 120$ мкм, а при $R_1 \geq 160$ мкм $R_0 = 300$ мкм. При использовании нерассеянного поллдисперсного порошка титана ПТМ величина R_0 не изменяется и составляет 300 мкм. Примечательно, что в последнем случае перед зоной горения первоначально образуются мелкие очаги с $R_0 = 120$ мкм. Далее в промежутках между мелкими формируются более крупные очаги, а за это время фронт из малых очагов уходит вперед.

Присутствие в экзотермической смеси плавящегося металлического порошка (Ni или Cr), имеющего сродство к углероду, меньшее чем с титаном, сказывается на яркости отдельных очагов. На одних и тех же составах яркости близких по размеру и форме очагов зачастую различаются. Указанная тепловая микрөгетерогенность, вероятно, обусловлена разбавлением реакционной области относительно инертным компонентом.

При распространении фронта горения в смесях, содержащих сажи марок П514, П324, П234, К354, структура волны синтеза изменяется. В зоне прогрева предочаги не обнаружены. Фронт представляет собой совокупность больших очагов ($R_0 \approx 1$ мм), растущих в сторону холодной шихты, как это показано на рис. 2.

Предположим, что образующиеся предочаги — суть области капиллярного растекания расплава на основе титана. В связи с этим представим себе следующую схему размещения частиц титана в поверхностном слое шихтового брикета. Частица может располагаться на поверхности брикета на некотором расстоянии от поверхности. Причем во втором случае область капиллярного растекания может пересекать поверх-

ность брикета либо по плоскости, либо в точке. После расплавления частицы титана происходит стартовое капиллярное растекание. Под стартовым будем понимать процесс смачивания, при котором не успевает начаться основное реагирование компонентов, хотя частичное растворение углерода с образованием тонких слоев первичных продуктов вполне допустимо. Полнота растекания определяется активностью углерода, размером частиц титана, пористостью брикета и др.

После стартового растекания образуется очаг, форма которого зависит от варианта размещения частицы Ti в поверхностном слое шихты. Если частица находится на поверхности брикета, то после капиллярного растекания в месте ее расположения образуется очаг кольцевой формы, во втором случае — очаг округлой формы. Наконец, при пересечении области стартового растекания с плоскостью образца в точке наблюдается, по-видимому, точечный очаг.

Формы очагов — прямое подтверждение стадийности элементарных процессов. Во всяком случае процессы формирования реакционной поверхности и основного химического взаимодействия разделены во времени. Последующий рост очагов, очевидно, связан с продолжающейся фильтрацией металла-реагента к непрореагировавшей поверхности сажи.

Отсутствие областей стартового растекания в случае высокоактивных саж указывает на то, что формирование реакционной поверхности и химическое взаимодействие протекают при данном временном разрешении метода практически одновременно, по-видимому, из-за высокой скорости самого взаимодействия и относительно небольшой скорости формирования поверхности.

Поскольку реакционная поверхность в данных системах образуется в результате гидродинамического переноса легкоплавкого реагента к более тугоплавкому посредством сил поверхностного натяжения, нетрудно оценить характерное время капиллярного растекания по аналогии с [2]:

$$\tau_k = \frac{2\mu l^2}{\sigma r_0}, \quad (1)$$

где μ , σ — вязкость и поверхностное натяжение титанового расплава соответственно; r_0 — характерный размер капилляра; l — глубина стартового растекания.

Для оценки l обратимся к модели элементарной ячейки [2, 4]. В приближении полного растекания частицы величину l можно определить по формуле

$$l = R_0 - R_1 = R_1 \left\{ \left[\frac{\rho_1}{\rho_k (1 - \Pi) \varphi_1} \right]^{1/3} - 1 \right\}. \quad (2)$$

Здесь R_0 — размер элементарной ячейки; ρ_1 — плотность Ti; ρ_k — плотность компактного материала заданного состава; Π — пористость брикета; φ_1 — массовая доля Ti в смеси. После подстановки в (2) известных величин ($\rho_1 = 4,5$ г/см³, $\rho_k = 4,0$ г/см³, $\Pi = 0,4$, $\varphi_1 = 0,6$) получим $l \approx 0,5R_1$.

Характерный размер капилляра определим подробно [4]:

$$r_0 = \frac{2}{S_{II} \cdot \rho_k} \left(\frac{1}{\rho_{отн}} - 1 \right). \quad (3)$$

Здесь S_{II} — удельная поверхность порошковой смеси, определяемая преимущественно удельной поверхностью сажи S ; $\rho_{отн} = 1 - \Pi$. Если подставить в (3) $S_{II} = 15$ м²/г, получим $r_0 \approx 10^{-5}$ см, а $\tau_k \approx 0,5R_1^2$. Например, для $R_1 = 300$ мкм, $\tau_k \approx 10^{-4}$ с. Последнее с точностью порядка совпадает с фактическим временем образования предочага ($3 \cdot 10^{-4}$ с). Близость этих времен подтверждает вывод о стадийности процесса в случае низкоактивных саж с $S \approx 15$ м²/г. Первичен процесс смачивания, а затем идет химическая реакция с выделением большого количества тепла.

Величина реакционной поверхности к моменту основного реагирования определяется соотношением скоростей смачивания и реакционного

взаимодействия или соотношением их характерных времен. Если $\tau_k \ll \tau_p$ (τ_p — характерное время реакционного взаимодействия), то горение носит заметно стадийный характер. В противном случае ($\tau_k \gg \tau_p$) реакция протекает настолько быстро, что не удается практически разделить смачивание и химическое взаимодействие.

Выразим предельное соотношение τ_k/τ_p через S . После подстановки (2), (3) в (1), а также с учетом того, что $\tau_p \sim r_0^2/D(T)$ [2], получим

$$\frac{\tau_k}{\tau_p} = \frac{0,02\mu R_1^2 D(T) S^3 \rho_a^3}{\sigma \Pi^3} \quad (4)$$

(ρ_a — абсолютная плотность смеси; $D(T)$ — коэффициент диффузии). Подставив численные значения параметров $R_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ см, $\rho_a = 2,52$ г/см³, а также считая, что коэффициент диффузии не зависит от марки сажи и имеет порядок 10^{-7} см²/с, найдем $\tau_k/\tau_p \approx 10^{-4} \cdot S^3$.

Таким образом, двухстадийный характер может наблюдаться при $S \approx 10 \div 20$ м²/г. При переходе к углеродным материалам с $S = 50$ м²/г и выше, т. е. к высокоактивным сажам, характерное время формирования реакционной поверхности становится много больше времени реакционной диффузии и разделить стадии с помощью использованной методики не представляется возможным. Данный вывод согласуется с экспериментом. Из (4) также следует, что перевести горение из диффузионного режима (двухстадийный) в капиллярный можно путем увеличения R_1 , о чем свидетельствуют результаты работ [2, 3].

Использованный в настоящей работе метод высокочастотной кино съемки не позволяет «заглянуть» внутрь предочагов. Безусловно, с этой точки зрения метод синхротронного излучения универсален, а гипотеза [5] об образовании пленок неизменной толщины из первичных продуктов взаимодействия в процессе формирования предочагов и в ходе самой реакции, безусловно, заслуживает внимания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкиро В. М., Боровинская И. П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом // ФГВ.— 1976.— 12, № 6.— С. 945.
2. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // ФГВ.— 1978.— 14, № 5.— С. 26.
3. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем // ФГВ.— 1981.— 17, № 6.— С. 10.
4. Андреев В. А., Левашов Е. А., Мальцев В. М. и др. Особенности капиллярного массопереноса в волне горения многокомпонентных гетерогенных систем // ФГВ.— 1988.— 24, № 2.— С. 73.
5. Александров В. В., Корчагин М. А. О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем // ФГВ.— 1987.— 23, № 5.— С. 55.
6. Денисова И. В., Ершов В. А., Кокурин А. Д. // Журнал проблем химии.— 1979.— № 3.— С. 659.
7. Попель С. И., Павлов В. В. Адгезия расплавов/Под ред. В. Н. Еременко.— Киев, 1974.
8. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана.— М.: Металлургия, 1987.
9. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС // ФГВ.— 1986.— 22, № 4.— С. 55.

г. Москва

Поступила в редакцию 14/VI 1989,
после доработки — 15/II 1990