

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов, С. И. Светличный и др. ФГВ, 1980, 16, 2, 66.
2. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
3. Гетерогенное горение. М.: Мир, 1967.
4. И. Гласмен.— В кн.: Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М.: ИЛ, 1963.
5. В. М. Фейсел, К. А. Папп и др. Там же.
6. В. Н. Кумок, О. М. Кулешова и др.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1. Черногловка, 1981.
7. Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова и др. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1978.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
9. Таблицы физических величин/Под ред. И. К. Киикоина. М.: Атомиздат, 1976.
10. Л. В. Гурвич и др. Энергии химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
11. Н. П. Новиков, И. П. Боровнская, А. Г. Мержанов.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
12. С. С. Мамян, Ю. М. Петров, Л. Н. Стесик. Там же.
13. А. Г. Мержанов, И. П. Боровнская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 905.

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ СМЕШЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ШИХТОВЫХ СОСТАВОВ

*К. Л. Епишин, А. Н. Питюлин*  
(Черногловка)

В работах [1—3] показано, что на закономерности горения в процессе СВС и свойства образующихся продуктов влияют в основном состав реакционной шихты, плотность и геометрические размеры сжигаемых образцов, давление среды и др. Не менее важны условия приготовления шихтовых составов. Это связано с высокими скоростями и температурами реакций взаимодействия компонентов, определяющихся скоростями массообмена, которые, в свою очередь, зависят от поверхности контакта между взаимодействующими частицами.

В настоящей работе исследовалось влияние режимов гомогенизации сложных многокомпонентных шихтовых составов на закономерности, режимы и максимальную температуру горения.

Исследовали шихтовые составы, включающие следующие компоненты: I — Ti, C, B, Me — связка; II — Ti, Cr, C, Me — связка. Шихты готовили из порошков титана ПТМ, хрома ПХ-1С, никеля ПНЭ-1, сажи ПМ-15ТС и бора аморфного коричневого.

Эксперименты проводили в цилиндрической стальной шаровой мельнице объемом 17 л с вакуумным краном конструкции ОИХФ АН СССР. Вакуумирование мельницы (при необходимости) проводили вакуумным насосом ВН-2. Остаточное давление в мельнице измеряли образцовым вакуумметром непосредственно во время откачки. Смешение проводили в вакууме (остаточное давление 1—10 мм рт. ст.) [4] или в нормальных условиях по следующему режиму: количество шихты 6 кг, количество шаров 18 кг, диаметр шаров 5—10 мм, скорость вращения мельницы — 32 об/мин. Через определенные промежутки времени после начала смешения отбирали пробы из 10 различных точек объема мельницы. Часть каждой пробы тщательно растирали и перемешивали в алундовой ступке. Затем методами химического анализа определяли содержание составляющих компонентов. По остатку пробы находили максимальную температуру  $T$  и скорость горения шихтовых составов  $u$ .

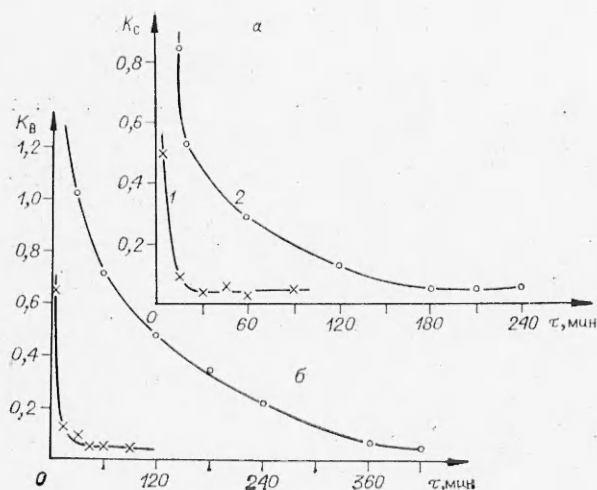


Рис. 1. Зависимость однородности шихты по содержанию углерода (а) и бора (б) от времени вакуумного (1) и «нормального» (2) смешения.

Максимальную температуру и скорость горения шихты измеряли на прессованных образцах диаметром 10 мм по методике [5]. Сгоревшие образцы размалывали в стальной ступке и подвергали химическому анализу на содержание свободного и связанного углерода.

Качество смешения оценивали по следующим формулам [6]:

$$K_C = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{C} - C_i)^2}{n-1}}, \quad K_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{B} - B_i)^2}{n-1}}$$

$K_C$  и  $K_B$  — коэффициенты, рассчитанные по содержанию углерода и бора в пробах;  $\bar{C}$  и  $\bar{B}$  — средние содержания углерода и бора во всех пробах;  $C_i$  и  $B_i$  — содержание углерода и бора в каждой пробе;  $n$  — количество проб (10).

На рис. 1 приведены зависимости  $K_C$  и  $K_B$  от времени смешения шихты  $\tau$ . Применение неглубокого вакуума резко интенсифицирует процесс гомогенизации сложных шихт, однородность составов по содержанию углерода достигается в 6 раз быстрее, чем при «нормальном»<sup>1</sup> смешении, а по содержанию бора — в 7—8 раз. Менее интенсивное гомогенизирование шихты по содержанию бора, по-видимому, объясняется большей склонностью частиц бора к конгломерации.

Установлено, что длительность смешения, как вакуумного, так и «нормального» сильно влияет на  $u$  и  $T$  (рис. 2). Рост  $u$  и  $T$  при увеличении  $\tau$  объясняется повышением степени гомогенизации шихты, что, в свою очередь, приводит к увеличению числа одновременных микровзаимодействий между компонентами шихтового состава во фронте горения и, как следствие, к росту тепловыделения и более полному протеканию реакции. Это подтверждается данными по массовому содержанию свободного углерода  $[C]_f$  в сгоревших образцах в зависимости от времени смешивания шихты (см. таблицу). При  $\tau = 20 \div 30$  мин значения  $[C]_f$  сильно зависят от способа смешения.

Падение скорости и температуры горения в обоих случаях обусловлено образованием поверхностных слоев карбида титана в результате медленного протекания твердофазной реакции образования TiC при соударении частиц шихты, что затрудняет диффузию в волне горения, и изменением формы и удельной поверхности частиц титанового порошка из-за окатывания дендритных частиц титана в процессе смешения.

Способ смешения	$\tau$ , мин	$[C]_f$ , %	Способ смешения	$\tau$ , мин	$[C]_f$ , %
«Нормальное»	1	5,83	Вакуумное	1	5,04
	5	3,39		5	1,35
	15	1,76		15	0,24
	30	0,81		30	0,10

<sup>1</sup> Смешение в нормальных условиях будем условно называть «нормальным».

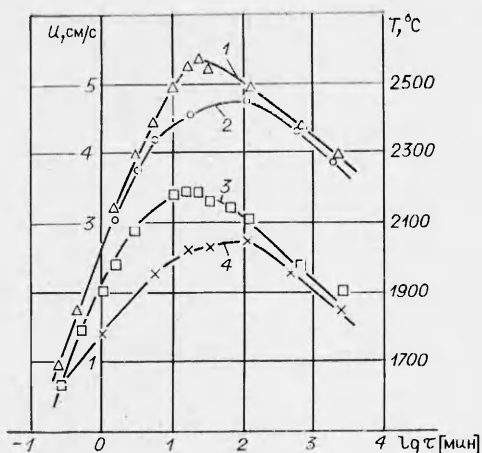


Рис. 2. Зависимость  $u$  (1, 3) и  $T$  (2, 4) от  $\tau$ .

1, 3 — смешение под вакуумом; 2, 4 — в нормальных условиях.

Наличие твердофазной реакции образования карбида титана подтверждается данными химического анализа на содержание связанного углерода шихт с большими временами смешения (рис. 3). Тип смешения не оказывает существенного влияния на скорость этой реакции.

Для проверки второго предположения проведен следующий эксперимент. Титан марки ПТМ загружали в стальную шаровую мельницу объемом 17 л и подвергали обработке по описанному выше режиму смешения с сохранением всех определяющих параметров процесса. После определенного времени обработки порошок использовали для приготовления шихты состава I путем тщательного смешивания вручную, после чего определяли скорость и температуру горения шихт. Зависимости параметров горения составов от времени обработки титана  $\tau_p$  приведены на рис. 4. Видно, что предварительная обработка титанового порошка значительно понижает скорость горения состава, несущественно влияя на его температуру.

На рис. 5 приведены фотографии частиц исходного титанового порошка (а) и подвергнутого обработке в течение 10 ч (б). Исходный порошок имеет частицы ярко выраженного дендритного характера. В процессе приготовления шихтового состава происходит окатывание и незначительное скалывание частиц, что приводит к снижению удельной поверхности порошка, а значит, и к уменьшению поверхности реакции во фронте горения. Отличие полученной зависимости (см. рис. 4) от приведенной в работе [7] определяется именно дендритным характером частиц порошка титана.

Следует заметить, что относительная плотность прессованных образцов при различных временах смешивания шихты изменялась в пределах 55—62% от теоретической, и, таким образом, уменьшение скорости и температуры горения (см. рис. 2) могло быть обусловлено различием в плотности исходных образцов [3]. Для проверки этого предположения исследовались зависимости  $u$  и  $T$  от относительной плотности исходных образцов  $\theta$  при одном времени смешения. Как видно из рис. 6, значение  $u$  незначительно растет с увеличением  $\theta$ , а  $T$  практически не зависит от исходной плотности. Поэтому изменение  $\theta$  в узких пределах (55—62%) не могло существенно повлиять на  $u$  и  $T$ .

Таким образом, на скорость и максимальную температуру горения шихт основное влияние оказывают: степень гомогенизованности ших-

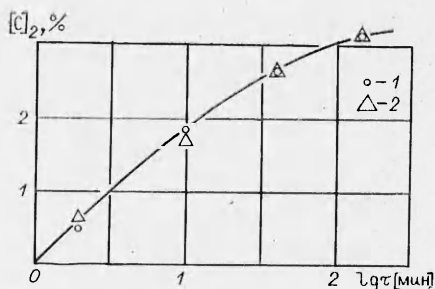


Рис. 3. Зависимость содержания связанного углерода в шихте от времени смешения.

1 — вакуумное смешение; 2 — «нормальное».

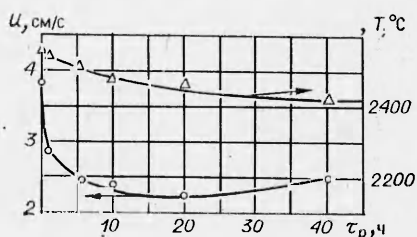


Рис. 4. Влияние времени предварительной обработки титана на скорость и максимальную температуру горения шихтового состава.

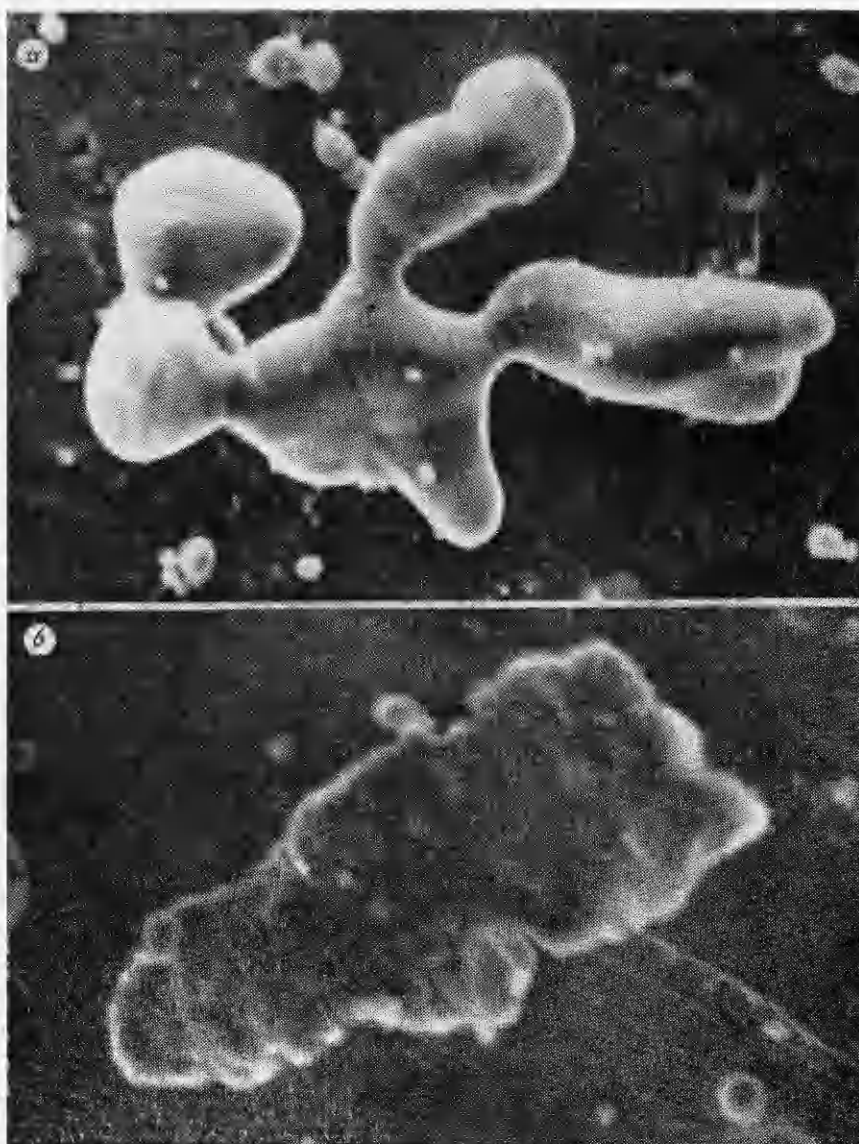


Рис. 5. Фотографии частиц титанового порошка.

тового состава, морфология частиц шихты и количество связанного углерода в шихте. Комплексное влияние этих факторов и определяет наличие максимумов по  $u$  и  $T$  для случаев «нормального» и вакуумного смешения, а также смещение этих максимумов в сторону больших времен смешения при «нормальном» способе приготовления шихтовых составов (см. рис. 2). Быстрая гомогенизация шихты при вакуумном способе позволяет достичь максимальных значений  $u$  и  $T$  при  $\tau = 30$  мин, так как влияние последних двух факторов при таких малых временах очень незначительно.

Замечено, что с увеличением времени смешения шихты внешний вид сгоревших образцов меняется, что, по-видимому, связано с температурой, развивающейся при горении, и с интенсивностью и равномерностью газовыделения при синтезе целевого продукта.

Как показано в работе [8], основное газовыделение при высокотемпературном реагировании происходит в волне горения, а пленка расплавленного титана препятствует выходу газов через исходную часть образца. Поэтому в реальных условиях образующиеся газы выходят из объема

образца по пути наименьшего сопротивления, т. е. через боковую поверхность, причем при выходе происходит отрыв тонких поверхностных слоев материала и образование чешуек, ориентация которых на поверхности образца всегда совпадает с направлением движения фронта реакции. При температурах горения, близких к температуре плавления конечного продукта, может происходить припекавание образовавшихся чешуек и «залечивание» дефектов поверхности.

Температура горения шихтового состава с  $\tau < 5$  мин вследствие значительной неоднородности исходной шихты не превышает  $2000^\circ\text{C}$ , причем горение происходит в неравномерно пульсирующем режиме. При кратковременных остановках фронта реакции образуются локальные скопления газов, которые разрывают образец, в результате чего поверхность последнего покрывается неравномерной сетью глубоких газовых разрывов, раковин и вспучиваний. Низкая пластичность материала препятствует «залечиванию» образовавшихся дефектов.

Увеличение  $\tau$  приводит к тому, что горение осуществляется в стационарном режиме, величина  $T$  повышается до  $2500\text{--}2600^\circ\text{C}$ , а синтезированный материал переходит в квазижидкое состояние. Это значительно снижает количество образующихся макродефектов поверхности, большая часть которых успевает «залечиться» за время тепловой релаксации образца. Большие времена смешения шихты (порядка нескольких десятков часов) сильно понижают температуру и скорость горения шихтовых составов, вследствие чего образовавшиеся чешуйки не припекаются.

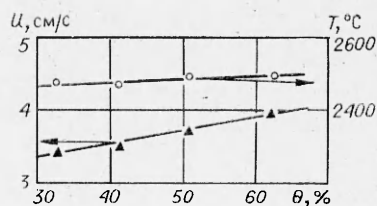


Рис. 6. Зависимость  $u$  и  $T$  от  $\theta$ .

Поступила в редакцию 30/VII 1984,  
после доработки — 12/II 1985

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
2. А. Г. Мержанов. — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
3. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Там же.
4. Г. Т. Дзодзиев, В. Е. Граков, А. А. Калыков и др. Порошковая металлургия, 1975, 9, 86.
5. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5, 79.
6. С. Sauer. Neue Hutte, 1972, 17, 6.
7. С. И. Воюев, В. М. Маслов, С. В. Полетаев и др. ФГВ, 1983, 19, 3, 18.
8. В. А. Щербаков, А. Е. Сычев, А. С. Штейнберг. О механизме дегазации при СВС-процессах. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1984.

### НЕСТАЦИОНАРНОЕ ГОРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТОПЛИВА В ДИФфуЗИОННОМ РЕЖИМЕ

Н. Н. Смирнов  
(Москва)

Экспериментально установлено [1—5], что при горении поверхности жидких и твердых топлив в атмосфере окислителя химическая реакция локализована в узкой зоне, получившей название поверхности диффузионного пламени. При теоретическом решении задач диффузионного горения [6—9] предполагается, что в зоне пламени скорость химической реакции велика по сравнению со скоростью диффузии, и реагенты не в состоянии проникать сквозь пламя на большие расстояния, не вступив в реакцию. При этом рассматриваются стационарные диффузионные пламена, стабилизированные в потоке окислителя [6—8] или в отсутствии