

**ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЧАСТИЦ КАРБИДА БОРА
В СУХИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**

*А. И. Золотко, С. А. Киро, Я. И. Вовчук
(Одесса)*

Широкое применение карбида бора (B_4C) в промышленности при шлифовании и полировании твердых материалов, при изготовлении режущих элементов, полупроводниковых термопар, высокоомных сопротивлений и т. д. как в форме порошков, так и в форме спеченных или литых деталей обуславливает необходимость определения пожаро- и взрывоопасных свойств этого вещества. В связи с этим на первый план выдвигается задача исследования механизма и характеристик воспламенения частиц карбида бора.

Низкотемпературное окисление B_4C , которое становится заметным при температурах 900 К, происходит лишь в течение определенного промежутка времени, после чего завершается так называемым «остеклованием частицы» [1], т. е. образованием на частицах жидкой пленки окиси бора, препятствующей дальнейшему реагированию [2]. Лимитирующее влияние окисной пленки на процесс окисления B_4C подтверждается также тем, что наиболее активное окисление наблюдается в условиях, при которых увеличивается летучесть B_2O_3 (например, в присутствии водяного пара в газовой среде) [3]. Интересно отметить, что с увеличением содержания углерода в B_4C скорость его низкотемпературного окисления возрастает, приближаясь к скорости окисления углерода [4].

Таким образом, процесс низкотемпературного реагирования карбида бора имеет характерные черты, свойственные как окислению углерода, так и бора. Именно это обстоятельство будет использовано при анализе процесса воспламенения частицы B_4C .

Предположим, что сферическая частица B_4C представляет собой равномерно перемешанный сплав бора и углерода (доля поверхности, занимаемая каждым из элементов, пропорциональна их мольной доле в сплаве), и гетерогенные реакции образования B_2O_3 (ж) и CO_2 протекают параллельно.

При записи уравнений теплового и массового баланса воспользуемся следующими упрощающими допущениями:

- 1) окисная пленка B_2O_3 покрывает всю поверхность частицы¹;
- 2) образование конечных продуктов в первом приближении описывается уравнениями



¹ Значение коэффициента Пиллинга — Бэджворса $\beta = V_{ок}/V$ зависит от состава исходного карбида бора, причем $\beta > 1$ для карбидов с массовым содержанием бора более 20%.

3) реакцию восстановления двуокиси углерода на поверхности частицы



будем учитывать только в случае, когда CO_2 содержится в окисляющем газе, полагая равными коэффициенты диффузии CO_2 и O_2 в жидкой окиси;

4) градиентом температуры по радиусу частицы и стефановским потоком будем пренебрегать.

В таких предположениях уравнения теплового и массового баланса для частицы и окисной пленки имеют вид

$$\frac{1}{3} \{c_p r^3 + c_{ок} \rho_{ок} [(r+h)^3 - r^3]\} \frac{dT}{dt} = r^2 (q_1 W_1 + q_2 W_2) - (r+h)^2 \times \\ \times [l W_{исп} + \alpha (T - T_\infty) + \varepsilon \sigma^* (T^4 - T_p^4)], \quad (1)$$

$$\rho_{ок} \cdot dh/dt = r^2 / (r+h)^2 \cdot W_1 - W_2, \quad (2)$$

$$\rho \cdot dr/dt = -(L_1 W_1 + L_2 W_2) \quad (3)$$

с начальными условиями: $t = 0$, $T = T_n$, $h = h_n$, $r = r_n$. Здесь c , ρ , $c_{ок}$, $\rho_{ок}$ — теплоемкость и плотность карбида бора и окиси бора соответственно; r — радиус частицы; h — толщина пленки окиси; T , T_∞ , T_p — температуры частицы, среды и радиационная температура; q — теплоты реакций на единицу массы продукта; l — теплота испарения окиси бора; α — коэффициент теплоотдачи; σ^* , ε — константа Стефана — Больцмана и степень черноты; L — массовый стехиометрический коэффициент по горючему. Если газовая среда содержит CO_2 , то уравнения (1), (3) дополняются слагаемыми $-q_3 W_3$ и $L_3 W_3$ соответственно.

Скорости образования B_2O_3 , CO_2 и CO в общем случае могут быть представлены в виде

$$W_1 = \frac{r_{O_2}^{B, \infty}}{\frac{1}{\sigma_1 \xi k_1} + \frac{1}{\xi \kappa} \left(1 + \frac{\sigma_2 k_2}{\sigma_1 k_1} \right) + \frac{1}{\beta}}, \quad (4)$$

$$W_2 = \frac{L_{CO_2}^C c_{CO_2}^\infty}{\frac{1}{\sigma_2 \xi k_2} + \frac{1}{\xi \kappa} \left(1 + \frac{\sigma_1 k_1}{\sigma_2 k_2} \right) + \frac{1}{\beta}}, \quad (5)$$

$$W_3 = \frac{L_{CO_2}^C c_{CO_2}^\infty}{\frac{1}{\sigma_2 \xi k_3} + \frac{1}{\xi \kappa} + \frac{1}{\beta}}, \quad (6)$$

где k_1 , k_2 , k_3 — константы скоростей реакций I—III ($k = z \exp(-E/RT)$); κ — константа скорости диффузии через пленку окиси бора; ξ — постоянная Генри; β — константа скорости газовой диффузии; L_{O_2} , L_{CO_2} — массовые стехиометрические коэффициенты по кислороду и двуокиси углерода соответственно; $c_{O_2}^\infty$, $c_{CO_2}^\infty$ — концентрации кислорода и двуокиси углерода в среде; σ_1 , σ_2 — доля поверхности, занимаемая бором и углеродом соответственно.

Скорость испарения окиси бора, следуя [5], запишем в виде

$$W_{исп} = \frac{1,005 \cdot 10^{10} \mu \gamma \exp(-\varphi/RT)}{4\pi T^{1/2} (1 + 4,5 \cdot 10^7 \gamma p r / Nu \cdot T)}, \quad (7)$$

где μ — молекулярная масса окиси бора; p — давление газовой фазы; γ — константа испарения ($\gamma = 0,04$); φ — молярная теплота испарения окиси бора ($\varphi = 88000$ кал/моль), Nu — число Нуссельта.

Система уравнений (1)–(7) без учета выгорания допускает существование стационарного решения

$$q_1 W_1 + q_2 W_2 - l W_{\text{исп}} = \alpha (T - T_\infty) + \varepsilon \sigma^* (T^4 - T_D^4), \quad (8a)$$

$$W_1 = W_{\text{исп}}. \quad (8б)$$

В зависимости от соотношений между константами скоростей реакций и жидкофазной диффузии процесс воспламенения, когда сопротивление газовой диффузии пренебрежимо мало, может протекать в следующих предельных областях: $\{k_1, k_2\} \ll \kappa$ — кинетическая, $\{k_1, k_2\} \gg \kappa$ — диффузионная по пленке окиси бора. Кроме того, при параллельном протекании реакций (I) и (II) возможно существование и комбинированных (кинетически диффузионных) режимов, когда $k_1 < \kappa < k_2$ либо $k_2 < \kappa < k_1$.

В кинетическом режиме скорость испарения окиси бора определяется не законом испарения, а исключительно количеством образовавшейся окиси, при этом уравнение (8б) обращается в тождество. Тогда анализ условий воспламенения частицы B_4C сводится к уже решенной задаче о критических явлениях для гетерогенных систем с параллельными реакциями [6, 7]. В этом случае условие воспламенения примет вид

$$(q_1 - l) W_1 + q_2 W_2 = \alpha (T - T_\infty) + \varepsilon \sigma^* (T^4 - T_D^4), \quad (9)$$

$$(q_1 - l) W_1 \frac{E_1}{RT^2} + q_2 W_2 \frac{E_2}{RT^2} = \alpha + 4\varepsilon \sigma^* T^3,$$

где $W_1 = L_{O_2}^B \sigma_1 \xi k_1 c_{O_2 \infty}$; $W_2 = L_{O_2}^C \sigma_2 \xi k_2 c_{O_2 \infty}$. Присутствие CO_2 в окисляющем газе легко учесть введением слагаемых $-q_3 W_3$ и $-q_3 W_3 \cdot E_3 / RT^2$ в соответствующие уравнения системы (9).

Как видим, скорости образования конечных продуктов (B_2O_3 и CO_2) независимы друг от друга. Следовательно, в кинетическом режиме скорость тепловыделения параллельных реакций является величиной аддитивной. Для определения вклада каждой из параллельных реакций (I) и (II) в суммарное тепловыделение применим анализ, выполненный в работе [6] по величине параметра $F = (q_1 - l) E_1 k_1 / q_2 E_2 k_2$. Как показано в [6], с погрешностью, не превышающей 10%, критические условия можно рассчитывать, пренебрегая при $F \leq 0,2$ реакцией (I), а при $F \geq 5$ — реакцией (II). В диапазоне значений параметра $F = 0,2 \div 5$ необходимо учитывать взаимное влияние обеих реакций.

Количественные оценки будем проводить для двух существенно различных значений констант скорости реакции окисления бора: $E_1 = 31,7$ [8] и $E_2 = 100$ ккал/моль, а при окислении углерода, следуя [9], использовано значение $E_2 = 33,5$ ккал/моль.

Как показывает расчет, при заданной энергии активации реагирования углерода условие $F \leq 0,2$ реализуется для $E_1 = 31,7$ ккал/моль при $T > 800$ К, а для $E_1 = 100$ ккал/моль в интервале $700 \text{ К} < T < 1750 \text{ К}$. Следовательно, если стационарные разогревы таковы, что температура частицы B_4C лежит внутри этого диапазона, тепловым вкладом реакции окисления бора в суммарное тепловыделение можно пренебречь практически при любой кинетике реакции образования B_2O_3 . При больших значениях стационарного разогрева пренебрежение реакцией (II) в системе (9) возможно лишь в случае более сильной, чем в [8] зависимости скорости реакции (I) от температуры. Так, например, для $E_1 = 100$ ккал/моль и $T > 1950$ К выполняется условие $F \geq 5$ и критические условия определяются теплоприходом от окисления бора в карбиде бора.

Следовательно, при наличии ведущей реакции в кинетическом режиме условия воспламенения примут вид:

$$\sigma_2 L_{O_2}^C c_{O_2 \infty} \frac{q_2 E_2}{RT^2 (\alpha + 4\varepsilon \sigma^* T^3)} = \frac{1}{\xi k_2} \quad (10)$$

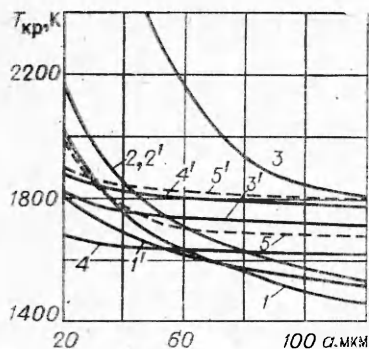


Рис. 1. Зависимость температур воспламенения частиц карбида бора от размера при $\sigma_1=0,8$, $\sigma_2=0,2$, $p=10^5$ Па, $p_{O_2}/p=0,21$, $p_{CO_2}/p=0$, $\varepsilon=0$.

1 — 5 — $E_1=31,7$ ккал/моль, 1' — 5' — $E_1=100$ ккал/моль.

при $F \leq 0,2$ и

$$\sigma_1 I_{O_2}^B c_{O_2} \approx \frac{(q_1 - l) E_1}{RT^2 (\alpha + 4\varepsilon \sigma^* T^2)} = \frac{1}{\xi k_1} \quad (11)$$

при $F \geq 5$.

Уравнения (10), (11) практически совпадают с условиями потери устойчи-

вости теплового режима гетерогенных экзотермических реакций в квазистационарном приближении [10]. Отличие заключается лишь в том, что тепловыделение происходит с доли поверхности частицы, пропорциональной σ_i , а теплоотвод — со всей поверхности.

На рис. 1 представлены результаты расчета по уравнениям (9)—(11) (кривые 1—3 соответственно) для различных значений энергии активации реакции окисления бора. При $E_1 = 31,7$ ккал/моль условия воспламенения по (9) во всем диапазоне исследованных размеров близки к рассчитанным в пренебрежении реакцией (1) по уравнению (10). В случае $E_1 = 100$ ккал/моль реакция окисления углерода может стать ведущей только для больших размеров частиц ($d > 80$ мкм). Однако, как будет показано ниже, процесс воспламенения таких частиц контролируется жидкофазной диффузией.

Скорости образования в диффузионной (по пленке) области с учетом закона Генри и температурной зависимости коэффициента диффузии [5] запишем в виде

$$W_1 = I_{O_2}^B \frac{\sigma_1 k_1}{\sigma_1 k_1 + \sigma_2 k_2} z^* \frac{Tp_{O_2} \exp(-22600/T)}{h}, \quad (4a)$$

$$W_2 = I_{O_2}^C \frac{\sigma_2 k_2}{\sigma_1 k_1 + \sigma_2 k_2} z^* \frac{Tp_{O_2} \exp(-22600/T)}{h}, \quad (5a)$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода в среде; z^* — константа ($z^* = 1,24 \cdot 10^{-6}$ г/(см · град · атм · с)).

Для диффузионного режима характерно взаимное влияние параллельных реакций. Скорости реакций и тепловыделения зависят от распределения окислителя между бором и углеродом, определяемого множителями $A_1 = \sigma_1 k_1 / (\sigma_1 k_1 + \sigma_2 k_2)$, $A_2 = \sigma_2 k_2 / (\sigma_1 k_1 + \sigma_2 k_2)$. В то же время само существование диффузионного режима обусловлено соотношением между скоростями образования и испарения окиси бора. Известно, что скорость испарения падает с увеличением размера частиц (равновесный режим). Поэтому для крупных частиц, когда стационарные разогревы относительно невелики, условие равенства скоростей образования и испарения окиси бора может выполняться даже при очень малых скоростях (например, в случае наличия ведущей реакции окисления углерода). Условия воспламенения тогда могут быть определены, как условия потери устойчивости стационарного решения (8). Для малых частиц скорость испарения лимитируется скоростью образования окиси бора и, следовательно, диффузионный режим не может быть реализован. В этом случае критические условия сводятся к приведенным выше (9).

Граничное значение размера частицы (d^*), соответствующее переходу из кинетического режима реагирования в диффузионный, может быть оценено решением следующей системы трансцендентных уравнений,

представляющих собой условие пересечения кинетической и диффузионной кривых воспламенения:

$$W_{\text{исп}}(T_1) \left\{ (q_1 - l) \frac{\varphi}{RT_1^2} + q_2 \frac{L_{\text{O}_2}^{\text{C}} \sigma_2 k_2(T_1)}{L_{\text{O}_2}^{\text{B}} \sigma_1 k_1(T_1)} (\varphi + E_2 - E_1) \frac{1}{RT_1^2} \right\} = \alpha + 4\varepsilon\sigma^* T_1^3,$$

$$(q_1 - l) W_1(T_2) \frac{E_1}{RT_2^2} + q_2 W_2(T_2) \frac{E_2}{RT_2^2} = 4\varepsilon\sigma^* T_2^3 + \alpha, \quad (12)$$

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{\alpha} \left\{ \varepsilon\sigma^* (T_1^4 - T_2^4) + (q_1 - l) W_1(T_2) + q_2 W_2(T_2) - W_{\text{исп}}(T_1) \left[(q_1 - l) + q_2 \frac{L_{\text{O}_2}^{\text{C}} \sigma_2 k_2(T_1)}{L_{\text{O}_2}^{\text{B}} \sigma_1 k_1(T_1)} \right] \right\},$$

где T_1, T_2 — температура поверхности в диффузионном и кинетическом режимах реагирования соответственно.

В случае $d > d^*$ целесообразно рассмотреть два возможных варианта предельных соотношений $\sigma_1 k_1$ и $\sigma_2 k_2$. Если $\sigma_1 k_1 \ll \sigma_2 k_2$, то скорость окисления карбида бора, а следовательно, и суммарный теплоприход будут в основном определяться скоростью выгорания углерода, так как $A_1 \ll 1$, потому и $W_1/W_2 \ll 1$. Тогда стационарный режим будет описываться системой

$$\begin{aligned} q_2 W_2 &= \alpha (T - T_\infty) + \varepsilon\sigma^* (T^4 - T_p^4), \\ W_1 &= W_{\text{исп}}, \end{aligned} \quad (13)$$

а условие потери устойчивости (13) — уравнением

$$W_{\text{исп}} q_2 \frac{L_{\text{O}_2}^{\text{C}} \sigma_2 k_2}{L_{\text{O}_2}^{\text{B}} \sigma_1 k_1} (\varphi + E_2 - E_1) \frac{1}{RT^2} = \alpha + 4\varepsilon\sigma^* T^3. \quad (14)$$

В противном случае ($\sigma_1 k_1 \gg \sigma_2 k_2$) определяющим фактором становится образование окиси бора $A_2 \ll 1$; $W_1/W_2 \gg 1$. Тогда стационарное решение (8) примет вид

$$\begin{aligned} q_1 W_1 - l W_{\text{исп}} &= \alpha (T - T_\infty) + \varepsilon\sigma^* (T^4 - T_p^4), \\ W_1 &= W_{\text{исп}}, \end{aligned}$$

а условие воспламенения

$$W_{\text{исп}} (q_1 - l) \frac{\varphi}{RT^2} = \alpha + 4\varepsilon\sigma^* T^3. \quad (15)$$

Присутствие CO_2 в окисляющем газе легко учитывается заменой $(q_1 - l)$

$$\text{из (15) на } q_1 - l = q_3 \frac{L_{\text{CO}_2}^{\text{C}} c_{\text{CO}_2\infty}}{L_{\text{O}_2}^{\text{B}} c_{\text{O}_2\infty}}.$$

На рис. 1, 4, 4' представлены зависимости температуры воспламенения от размера частиц, рассчитанные по (14) и (15), а на рис. 1, 5, 5' — полученные численным решением полной системы (1)–(7) на ЭВМ.

Из сопоставления результатов численного и аналитического расчета видно, что в случае малой энергии активации присутствует как кинетическая, так и диффузионная ветви кривой воспламенения. Для большой энергии активации характерно наличие только диффузионной ветви, так как граничный размер d^* лежит вне области исследуемых размеров частиц карбида бора. Действительно условие (12) дает следующие значения

граничных размеров: при $E_1 = 31,7$ ккал/моль $d^* \sim 64$ мкм, тогда как при $E_1 = 100$ ккал/моль $d^* \sim 2 \cdot 10^{-2}$ мкм.

Следовательно, для частиц карбида бора с $d > 50$ мкм независимо от значения энергии активации реакции окисления бора воспламенение протекает в диффузионном (по пленке окиси) режиме (см. рис. 1). Расчет по формулам (14) и (15) показал, что уровень температур воспламенения в диффузионном режиме слабо зависит от значения энергии активации реакции ($B + O_2$), поскольку воспламенение в основном определяется испарением окиси бора.

Необходимо указать, что и в случае воспламенения чистого бора кривая зависимости температуры воспламенения от размера также должна содержать две ветви: кинетическую и диффузионную. Сопоставление кривых 3 и 4 рис. 1 для чистого бора указывает на то, что при $E_1 = 31,7$ ккал/моль граничный размер $d^* \sim 100$ мкм, а при $E_1 = 100$ ккал/моль — $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ мкм.

Экспериментальные данные по воспламенению мелких частиц бора ($d = 1 \div 4$ мкм) [11] хорошо количественно согласуются с расчетом, выполненным в предположении о жидкофазном диффузионном контроле процесса. Это обстоятельство позволяет заключить, что истинное значение E реакции окисления бора выше указанного в работе [8]. Однако окончательным критерием при определении кинетических констант окисления бора должно быть подробное исследование критических условий воспламенения его частиц с $d < 40$ мкм.

На рис. 2 представлены расчетные зависимости температуры воспламенения от размера частиц B_4C при различных содержаниях CO_2 в окисляющем газе. Как видим, в присутствии углекислоты (рис. 2, 1) уровень критических температур при заданном содержании кислорода существенно повышается по сравнению со смесями $O_2 + N_2$ (рис. 2, 2), что объясняется влиянием эндотермической реакции $C + CO_2 = 2CO$. На рис. 2 точками приведены экспериментальные данные [12], которые достаточно хорошо согласуются с расчетом. Напомним, что в опытах [12] в составе окисляющего газа содержалось значительное количество CO_2 — $p_{CO_2} = 0,3 \div 0,35$ атм. В кислородсодержащих средах ($p_{CO_2} = 0$) расчетные температуры воспламенения равноразмерных частиц ($d = 50 \div 120$ мкм) карбида бора и чистого бора практически совпадают. Как показано выше, это связано с тем, что в этой области размеров частиц определяющим фактором реагирования B_4C является диффузионное сопротивление пленки B_2O_3 . По этой же причине температура воспламенения системы B_nC_m весьма слабо зависит от массовой доли углерода.

Обратимся к рассмотрению результатов расчета времен задержки воспламенения карбида бора. В таблице дано сопоставление времен задержки воспламенения

(t_3) частиц B_4C , полученных численным решением системы (1)–(7), с экспериментальными данными [12]. Хорошее согласование резуль-

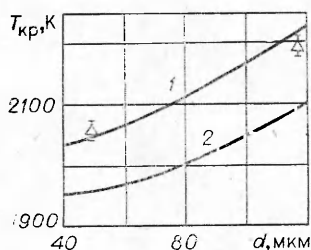


Рис. 2. Зависимость температуры воспламенения частиц карбида бора от размера при $\sigma_1 = 0,8$, $\sigma_2 = 0,2$, $p = 10^5$ Па, $p_{O_2}/p = 0,21$, $\varepsilon = 0,7$.

1 — $p_{CO_2}/p = 0,33$; 2 — $p_{CO_2}/p = 0$.

T, К	$v_{г'}$, см/с	Состав пламени (p_i/p)					t_3 , мс	
		CO_2	CO	N_2	O	O_2	расчет	[12]
2280	288	0,3	—	0,45	0,01	0,23	27,8	29,1 ± 1,0
2430	365	0,33	0,01	0,43	0,01	0,2	21,8	22,5 ± 0,6
2490	422	0,35	0,03	0,32	0,01	0,28	19,7	18,3 ± 0,5

Примечание. $d = 49$ мкм, $p = 1$ атм, $T_{II} = 300$ К.

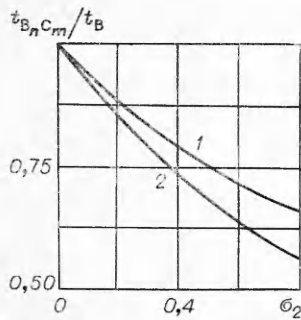


Рис. 3. Зависимость t_{BnCm}/t_B от содержания углерода в карбиде бора; $d=49$ мкм, $T_H=1400$ К, $T_\infty=2200$ К, $p=10^5$ Па, $\varepsilon=0,7$, $p_{CO_2}/p=0$.
1 — $p_{O_2}/p=0,21$; 2 — $p_{O_2}/p=0,6$.

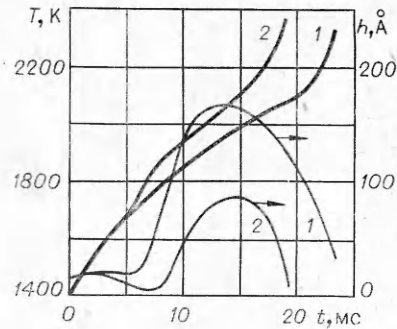


Рис. 4. Зависимость температуры частицы и толщины пленки окиси от времени; $d=49$ мкм, $T_H=1400$ К, $T_\infty=2200$ К, $p=10^5$ Па, $p_{CO_2}/p=0$, $p_{O_2}/p=0,28$, $\varepsilon=0,7$.
1 — $\sigma_1=0,8$, $\sigma_2=0,2$; 2 — $\sigma_1=0,4$, $\sigma_2=0,6$.

татов расчета с экспериментом свидетельствует о правильности выбранных упрощающих предположений предлагаемой модели.

Представляет интерес сравнить времена задержки воспламенения равноразмерных частиц B_4C и B . Из рис. 3 видно, что отношение этих времен t_{BnCm}/t_B уменьшается с повышением как содержания углерода в карбиде, так и концентрации кислорода в среде. Характер указанных зависимостей объясняется тепловым вкладом реакции окисления в карбиде, скорость которой при низких температурах значительно превышает скорость окисления бора. При этом с увеличением доли углерода в процессе предпламенного прогрева частицы может наблюдаться срыв теплового равновесия в кинетическом режиме, где ведущей является реакция окисления углерода. Однако дальнейший рост температуры частицы интенсифицирует реакцию образования жидкой пленки B_2O_3 и режим реагирования переходит из кинетического в диффузионный, в котором и заканчивается процесс. Типичное поведение функций $T(t)$ и $h(t)$ проиллюстрировано на рис. 4.

Зависимость периода задержки воспламенения частицы B_4C от парциального давления CO_2 в среде представлено на рис. 5. Там же для сравнения штриховой линией нанесено время задержки воспламенения равноразмерной частицы чистого бора. Присутствие CO_2 в окисляющем газе ухудшает характеристики воспламенения карбида бора. Это обстоятельство может быть использовано при создании условий, обеспечивающих пожаро- и взрывобезопасность при работе с карбидом бора.

В заключение отметим, что приведенный выше анализ применим для различных бинарных композиций реагентов, один из которых окисляется по параболическому закону, а другой — по линейному, и при известных кинетических константах реакций позволяет выявить лимитирующую стадию процесса воспламенения, а также дает аналитические выражения для расчета критических условий.

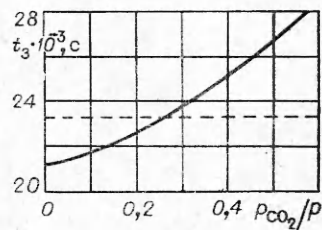


Рис. 5. Зависимость времени индукции от мольной доли CO_2 в среде, $\sigma_1=0,8$, $\sigma_2=0,2$. $d=49$ мкм. $T_\infty=2200$ К, $T_H=1400$ К, $p=10^5$ Па, $p_{O_2}/p=0,21$, $\varepsilon=0,7$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Назарчук, Л. Н. Механошина. Порошковая металлургия, 1964, 2, 46.
2. Т. Я. Косолапова. Карбиды. М.: Металлургия, 1968.
3. L. M. Litz, R. A. Mercuri. J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 921.
4. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов. Зав. лаб., 1950, 16, 1423.
5. M. K. King. Comb. Sci. Techn., 1972, 5, 4, 1955.
6. А. Н. Золотко, Л. А. Клячко. ФГВ, 1979, 15, 3.
7. А. Н. Золотко, Т. А. Яковлева, С. А. Киро. XIII Всес. конф. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, 1979.
8. Е. А. Золотарь, Е. С. Озеров. ФГВ, 1973, 9, 4.
9. Т. В. Виленский, Д. М. Хэмалян. Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1979.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
11. J. A. Simmons, W. Baumann. WSS/CI Meeting, Denver, 1971, Paper № 71—21.
12. A. Масек, J. M. Semple. WSS/CI Meeting, Denver, 1971, Paper № 71—21.

О ВЛИЯНИИ КАПИЛЛЯРНОГО РАСТЕКАНИЯ НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ

А. И. Кирдяшкин, Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов
(Томск)

При горении смесей порошков твердых веществ часто встречаются случаи, когда часть реагентов в ходе взаимодействия плавится и тем самым создаются условия для капиллярного растекания образующейся жидкости по порам в реакционной смеси. Процесс фильтрации легкоплавкого реагента сопровождает горение металлотермических смесей [1], СВ-синтез карбида титана [2], воспламенение и горение титановых и циркониевых нитей, покрытых слоем сажи [3].

В работах [4, 5] показано, что в результате капиллярного растекания легкоплавкого реагента может происходить уменьшение масштаба гетерогенности смеси, что оказывает существенное воздействие на механизм распространения волны горения. Установлены два качественно различных режима горения: диффузионный и капиллярный [5]. В капиллярном режиме скорость процесса определяется скоростью фильтрации легкоплавкого реагента между мелкодисперсными частицами тугоплавкого компонента. В диффузионном режиме ведущей стадией горения является процесс диффузионного смешения реагентов. Согласно расчетам [5], диффузионный режим реализуется при достаточно малых размерах частиц исходного легкоплавкого реагента, и по мере их увеличения осуществляется переход к капиллярному режиму.

Возможный путь экспериментального изучения влияния капиллярного растекания на процесс горения — сравнение закономерностей горения смесей, в значительной степени отличающихся плотностью и дисперсностью исходных компонентов. Настоящая работа посвящена такому исследованию на системах Ti—В и Ti—С, где, как показано в [2, 6], возможен эффект растекания титана. Размер частиц титана (d_{Ti}) в опытах менялся от 20 до 1650 мкм, относительная плотность ($\rho_{отп}$) — от 0,35 до 0,7.

С целью непосредственного воздействия на процесс фильтрации легкоплавкого реагента в работе изучено горение смесей в условиях высокочастотных механических колебаний. Сущность этого воздействия основывается на известном эффекте ускорения движения жидкости по капиллярам при возбуждении в ней ультразвуковых вибраций [7]. С помощью