

ВЛИЯНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО РАСТЕКАНИЯ НА РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМАХ

Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, М. Х. Зиатдинов,
А. С. Штейнберг

(Томск)

Эффект капиллярного растекания легкоплавкого реагента по участкам, занятым другим более тугоплавким компонентом, впервые обнаружен при изотермическом протекании химической реакции в системе $Al + Cr_2O_3$ [1]. Сравнительно недавно этот эффект установлен в существенно неизотермических условиях при синтезе карбида титана [2] и при воспламенении металлических проволочек, покрытых слоем сажи [3]. Теоретически возможность влияния капиллярного растекания на горение безгазовых систем обсуждалась в [4, 5].

Постановка задачи. Предполагается, что первоначально твердые частицы радиусом r_0 легкоплавкого компонента М (обычно им служит металл) равномерно распределены среди частиц второго, неплавящегося в ходе реакции мелкодисперсного реагента А, с размером $r_{эфф}$ (рис. 1, а). Вся гетерогенная смесь с пористостью m представляется ячейками, малыми по сравнению с толщиной зоны прогрева. Радиус ячеек задается числом частиц легкоплавкого компонента в единице объема $N = (4/3\pi R_0^3)^{-1}$. Общая функция тепловыделения равна сумме функций тепловыделения в отдельных ячейках [4, 6].

Распределение пор по размерам считается равномерным в силу того, что пористая среда образуется частицами одного мелкодисперсного компонента. Последнее, как показано в [5], позволяет пренебречь влиянием распределения пор на скорость горения и полагать все поры одинаковыми с радиусом r_p , равным $r_{эфф}$. В качестве схемы взаимодействия компонентов используется модель реакционной диффузии, в которой образование твердофазного продукта реакции подчиняется параболическому закону [7]. Распределением температуры по объему ячейки пренебрегается, поскольку, $D/a \ll 1$. Здесь D — диффузия, a — температуропроводность [8].

Давление инертного газа, находящегося в порах образца, считается малым по сравнению с капиллярным давлением $p_k = 2\sigma/r_{эфф}$. Влияние силы тяжести на процесс капиллярного растекания также не учитывается ввиду того, что $\rho R_0 g/p_k \ll 1$ (σ — поверхностное натяжение, ρ — плотность, g — ускорение силы тяжести). После достижения температуры плавления легкоплавкого компонента $T_{пл}$ в каждой ячейке параллельно протекают два процесса: 1) растекание расплавленного металла по порам ячейки за счет действия сил поверхностного натяжения и смачивания; 2) химическое взаимодействие текущего металла со вторым компонентом — стенками пор. Степень влияния указанных процессов на распространение фронта горения в рассматриваемой задаче будет определяться соотношением между характерными временами растекания (смещения реагентов) t_k и реакции t_p .

Наличие двух характерных размеров частиц реагентов r_0 и $r_{эфф}$ указывает на то, что в системе существуют два масштаба гетерогенности [4, 5]: первый — порядка размеров участков, по которым происходит растекание (т. е. $\sim R_0$ или r_0), второй — пропорциональный размеру частиц тугоплавкого компонента (масштабу химической реакции). Следовательно, соотношение между характерными временами смешения реагентов t_k и реакции t_p будет определяться отношением указанных масштабов гетерогенности. Действительно, согласно [8], при реакционной диффузии характерное время реакции можно записать в виде

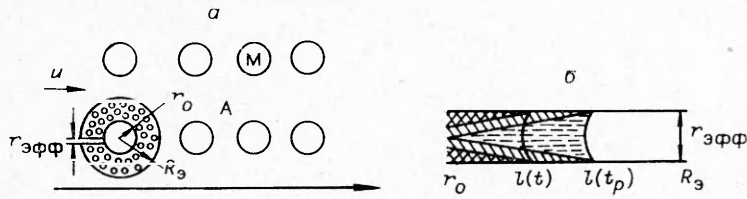


Рис. 1. Модель гетерогенной среды.

$t_p = r_{эфф}^2/D(T)$, где $D(T) = k_0 \exp(-E/RT)$; k_0 — предэкспонент; E — энергия активации. Выражение для времени t_k найдется из решения В. Г. Левича [9] для движения жидкости по капилляру радиусом r_n

$$dl/dt = r_n^2 \rho_K / (8\mu l), \quad (1)$$

где l — путь, пройденный жидким металлом по капиллярам ячейки; μ — вязкость; t — время. Тогда, имея в виду, что металл из одной ячейки в другую не перетекает (последнее невозможно за счет действия одних поверхностных сил), можно записать для отношения времен:

$$\varepsilon = t_p/t_k = \sigma r_{эфф}^3 / [2\mu (R_0 - r_0)^2 D(T)].$$

Из полученного выражения видно, что в зависимости от величины ε могут быть реализованы два качественно различных режима горения: кинетический ($\varepsilon \gg 1$) и капиллярный ($\varepsilon \ll 1$). В капиллярном режиме скорость тепловыделения, согласно (1), определяется скоростью растекания и, поскольку процесс растекания не активирован, не зависит от температуры. В кинетическом режиме лимитирующим фактором является химическая реакция, скорость которой, как известно, зависит от температуры по закону Аррениуса.

Общее для указанных режимов состоит в том, что тепловыделение в результате химической реакции зависит от насыщенности пор ячейки растекающимся жидким металлом. Можно сказать, что насыщенность S , т. е. доля объема пор, заполненная жидкостью, определяется путем l , проходимым жидким металлом по капиллярам ячейки. Для этого рассмотрим отдельную пору (рис. 1, б). Пусть к некоторому моменту времени металл прошел, согласно уравнению (1), путь $l(t)$ и заполнил объем $V(t) = \pi r_{эфф}^2 l(t)$. Полный объем поры $V_n = \pi r_{эфф}^2 (R_0 - r_0)$. Тогда для величины S , имея в виду что все поры считаются одинаковыми, получим после деления $V(t)$ на V_n : $S(t) = l(t)/(R_0 - r_0)$.

Существование двух качественно различных режимов распространения фронта горения указывает на необходимость уточнения понятия глубины превращения. В капиллярном режиме глубина превращения, а следовательно, и тепловыделение определяются степенью заполнения пор ячейки растекающимся металлом. В кинетическом же режиме сначала вся расплавленная частица металла полностью растекается по всей ячейке, а уже потом начинается расходование ее в реакции. Система в этом случае становится гомогенной, и глубина превращения определяется отношением толщины слоя образовавшегося продукта δ к первоначальному радиусу частицы тугоплавкого компонента.

В соответствии с принятой моделью система уравнений, описывающая стационарное распространение фронта горения в данной задаче, включает: уравнение теплопроводности во всей совокупности ячеек

$$udT/dx = ad^2T/dx^2 + 4/3\pi Nm (R_0^3 - r_0^3) Q/c_p \Phi(S, Z, T), \quad (2)$$

уравнение В. Г. Левича (1), записанное с учетом уменьшающегося с ростом слоя продукта радиуса капилляров $r_n = r_{эфф}(1-Z)^k$,

¹ Последнее оправдано малостью времени релаксации вязкого течения $t_v = r_{эфф}^2 \rho / \mu$ по сравнению с временем реакции t_p .

$$udS/dx = \sigma r_{эфф} (1 - Z)^{2h} / [4\mu (R_0 - r_0)^2 S] \quad (3)$$

и уравнение, выражающее закон нарастания слоя продукта в отдельной ячейке

$$udZ/dx = SD(T) / (r_{эфф}^{n+1} Z^4). \quad (4)$$

Граничные условия для системы (2) — (4) имеют вид

$$x = 0: T = T_{пл}, Z = 0, S = 0, dT/dx = u/a(T_{пл} - T_0^0); \quad (5)$$

$$x = \infty: T = T_{к}, Z = 1, S = S_{к} \leq S_{п}.$$

Обозначения: T — температура; $S = l(R_0 - r_0)$ — насыщенность пор ячейки растекающимся металлом; $Z = \delta/r_{эфф}$ — толщина слоя продукта; L — теплота плавления металла; r_0 — стехиометрический размер частицы металла, связанный с размером ячейки равенством: $r_0^3 = v_1\alpha_1 / [v_1\alpha_1 + v_2\alpha_2(1-m)]R_0$; индексы: 1 — металл, 2 — тугоплавкий компонент; v_i — стехиометрические коэффициенты; α_j — молекулярные веса реагентов, $T_0^0 = T_0 - Lc_p^{-1}\psi_0^2$ — эффективная начальная температура; n — показатель степени; Q — тепловой эффект реакции; c_p — теплоемкость; x — координата; u — скорость горения; $T_{к}, S_{к}$ — конечные температура и насыщенность во фронте горения; $S_{п} = r_0^3 / [m(R_0^3 - r_0^3)]$ — предельная насыщенность, которая может быть достигнута при полном растекании металла; $\psi_0 = r_0/R_0$; величина k равна нулю или единице соответственно для случаев, когда объем продукта реакции равен объему мелкодисперсного компонента или больше его. Функция тепловыделения

$$\Phi(S, Z, T) = \begin{cases} udS/dx & \text{при } \epsilon \ll 1, \\ udZ/dx & \text{при } \epsilon \gg 1. \end{cases}$$

Кинетический режим. В этом случае задача (2) — (5) сводится к исследованной ранее [10] с той лишь разницей, что в функцию тепловыделения в качестве множителя входит предельная насыщенность $S_{п}$. Скорость горения и конечная температура во фронте определяются выражениями

$$\omega^2 = k_0 a r_{эфф}^{-(n+1)} (n+1)(n+2) \psi_0^3 [m(1 - \psi_0^3)]^{-2} c_p R T_{к}^2 / (QE) \exp(-E/RT_{к}), \quad (6)$$

$$T_{к} = T_0^0 + Qm(1 - \psi_0^3)/c_p. \quad (7)$$

Здесь скорость горения экспоненциально зависит от температуры горения и не зависит от размера частиц металла. Глубина превращения $Z = \delta/r_{эфф} = 1$.

Из анализа соотношений для предельной насыщенности и стехиометрического размера частиц металла следует, что существует единственное значение пористости $m_* = v_1\alpha_1 / (v_1\alpha_1 + v_2\alpha_2)$, при которой все поры ячейки оказываются заполненными. Скорость горения и температура во фронте, как видно из (6), (7), при $m = m_*$ максимальны. Это объясняется следующим. При $m > m_*$, т. е. когда объем пор больше стехиометрического объема металла, часть пор оказывается незаполненной и оставшийся мелкодисперсный компонент, а также металл являются стоком тепла, понижая тем самым температуру и скорость горения. Наоборот, в случае $m < m_*$ не весь металл может разместиться в порах, поэтому и здесь оставшийся непрореагировавший металл и мелкодисперсный компонент также выступают в роли инертной добавки.

Капиллярный режим. В условиях лимитирующего действия растекания распространение волны горения в зависимости от соотношения между объемами продукта реакции и мелкодисперсного реагента может происходить в двух предельных режимах — с полным и непол-

ным превращением вещества в процессе горения. Подобные режимы существуют также при фильтрационном горении пористых металлов в атмосфере окислителя [11].

Рассмотрим вначале режим неполного превращения, когда объем продукта больше объема мелкодисперсного реагента ($k=1$). В этом случае жидкий металл в процессе движения реагирует со стенками пор, в результате чего образующийся слой продукта (заштрихованные области на рис. 1, б) уменьшает радиус поры и скорость течения жидкости по ней. Наконец, в момент $t=t_p$ происходит закупорка поры, жидкость останавливается, и дальнейшее смешение реагентов становится невозможным. В поре после этого происходит в течение времени t_p лишь дореагирование успевшей затечь жидкости, количество которой определяется выражением

$$S_k = l(t_p)/(R_s - r_0).$$

Первые интегралы системы (2)–(5) в рассматриваемом случае имеют вид

$$T_k = T_0^\varepsilon + Qm(1 - \psi_0^3) S_k / c_p, \quad (8)$$

$$S^3 = \varepsilon Z^{n+1} [1 - 2Z(n+1)/(n+2) + Z^2(n+1)/(n+3)] / (n+1), \quad (9)$$

$$dT/dx = u/a(T - T_0^\varepsilon - Qm(1 - \psi_0^3) S/c_p). \quad (10)$$

Используя граничные условия, получим из (9) для конечной глубины превращения

$$S_k = \{2\varepsilon / [(n+1)(n+2)(n+3)]\}^{1/3}, \quad (11)$$

где

$$\varepsilon = \sigma r_{\text{эф}}^{n+2} / [4\mu(R_s - r_0)^2 D(T_{\text{пл}})] = t_p / t_k \ll 1$$

— отношение характерного времени реакции и времени растекания.

Для определения скорости горения поделим почленно (10) на (4) с учетом интеграла (9)

$$\begin{aligned} dT/dZ = u^2 r_{\text{эф}}^{n+1} [aD(T_{\text{пл}})]^{-1} \{T - T_0^\varepsilon - Qm(1 - \psi_0^3) c_p^{-1} [\varepsilon Z^{n+1}/(n+1)]^{1/3} \times \\ \times [1 - 2Z(n+1)/(n+2) + Z^2(n+1)/(n+3)]^{1/3} \} / \{Z^{-n} [\varepsilon Z^{n+1}/(n+1)]^{1/3} \times \\ \times [1 - 2Z(n+1)/(n+2) + Z^2(n+1)/(n+3)]^{1/3} \}. \end{aligned} \quad (12)$$

Интегрируя полученное уравнение (12) приближенно, учитывая малость последнего слагаемого в числителе правой части, получим выражение скорости горения в режиме неполного превращения

$$u^2 = ar_{\text{эф}}^{-(n+1)} D(T_{\text{пл}}) I [\varepsilon/(n+1)]^{1/3} \ln[(T_k - T_0^\varepsilon)/(T_{\text{пл}} - T_0^\varepsilon)], \quad (13)$$

где значение интеграла

$$I = \int_0^1 Z^{(2n-1)/3} [1 - 2Z(n+1)/(n+2) + Z^2(n+1)/(n+3)]^{-1/3} dZ$$

в соответствии с теоремой о среднем приблизительно равно $1/(n^2 + 7n + 16)$.

Как видно из (8), (11), (13), с уменьшением параметра ε глубина превращения, температура во фронте и скорость горения падают. Объясняется это тем, что с уменьшением времени реакции (времени закупорки пор) или с увеличением времени растекания уменьшается количество исходных компонентов, успевших переместиться к моменту закупорки пор продуктом реакции. Из полученного решения также видно, что скорость горения сильно зависит от температуры плавления металла и слабо (логарифмически) — от температуры горения. Последнее

вместе с фактом закупорки пор указывает на существенное отличие структуры фронта реакции от классической: максимум функции тепловыделения будет сосредоточен в зоне распространения вблизи температуры плавления металла. Как следует из (8) и (13), скорость горения находится в прямой зависимости от радиуса пор $r_{эфф}$ (в пределе при $r_{эфф} \rightarrow 0$, $u \rightarrow 0$ смещение в принципе невозможно с самого начала), и в обратной — от размера частиц металла r_0 . С ростом r_0 время растекания увеличивается, а скорость горения, определяемая скоростью растекания, уменьшается как $r_0^{-2/3}$. Аналогично влияют вязкость и поверхностное натяжение: вязкость уменьшает, а поверхностное натяжение увеличивает скорость горения.

В режиме полного превращения, поскольку объем продукта реакции равен объему мелкодисперсного реагента, радиус пор остается неизменным в течение всего времени процесса. Поэтому здесь жидкий металл в отличие от режима с неполным превращением может беспрепятственно растекаться до своего полного превращения. Последнее означает, что распространение волны горения в режиме полного превращения не должно зависеть от скорости химической реакции и будет определяться в основном характеристиками капиллярного растекания. Для определения скорости горения в этом режиме поделим почленно первый интеграл (10) на уравнение (3) при $k=0$:

$$dT/dS = 4\mu (R_0 - r_0)^2 u^2 (\alpha \sigma r_{эфф})^{-1} [T - T_0^0 - Qm(1 - \psi_0^3) S/c_p] S. \quad (14)$$

Интегрируя полученное уравнение (14) с граничными условиями

$$S = 0, T = T_{пл}; S = S_{\pi} \leq 1, T = T_{к} = T_0^0 + Qm(1 - \psi_0^3) S_{\pi}/c_p,$$

найдем, что скорость горения в режиме полного превращения дается выражением

$$u^2 = \alpha \sigma r_{эфф} / [4\mu (R_0 - r_0)^2] = \alpha a / t_{к} \sim r_{эфф} / r_0^2, \quad (15)$$

в котором константа α должна находиться из трансцендентного уравнения

$$S_{\pi}^{-1} (1 - S_{\pi}) \exp(-\alpha S_{\pi}^2/2) + (T_{пл} - T_0^0)/(T_{к} - T_0^0) = \int_0^{S_{\pi}} \exp(-\alpha S^2/2) dS. \quad (16)$$

Из (16) при $S_{\pi}=1$ можно получить верхнюю α_+ и нижнюю α_- оценки величины α

$$\alpha_+ = (\sqrt{\pi/2}) (T_{к} - T_0^0)/(T_{пл} - T_0^0) \quad \text{при } T_{пл} \rightarrow T_0^0,$$

$$\alpha_- = 6 (T_{к} - T_{пл})/(T_{к} - T_0^0) \quad \text{при } T_{пл} \rightarrow T_{к}.$$

Области реализации предельных режимов³. Необходимо подчеркнуть, что малость параметра ε не определяет однозначно области реализации кинетического или капиллярного режима. Дело в том, что этот параметр представляет собой отношение времен, характеризующих активированный процесс — химическую реакцию — и процесс неактивированный — капиллярное растекание. Поэтому величина $t_p(T_{пл})/t_{к} \gg 1$ еще не означает, что распространение фронта будет происходить в кинетическом режиме. Наоборот, необходимым условием протекания реакции в капиллярном режиме (с полным или неполным превращением) служит обратное неравенство

² Влияние $S_{\pi} < 1$ такое же, как в кинетическом режиме.

³ Аналогичные оценки необходимых условий существования предельных режимов диффузионного и кинетического проведены ранее в [4, 6] в случае плавящихся исходных компонентов и продуктов реакции.

$$t_p(T_{пл}) = r_{эфф}^2/D(T_{пл}) \ll t_k \simeq \mu r_0^2/(\sigma r_{эфф}), \quad (17)$$

из которого следует оценка для размера частиц легкоплавкого компонента в капиллярном режиме

$$r_0^2 \gg \sigma r_{эфф}^3/[\mu D(T_{пл})]. \quad (18)$$

Для примера рассмотрим систему Ti+C, поскольку именно на этой системе впервые обнаружено явление капиллярного растекания [2]. Размер частиц сажи $r_{эфф} \sim 10^{-5}$ см. Согласно [12], при температуре плавления титана, равной 1668°C , $\sigma \sim 10^3$ г/с², $\mu \sim 10^{-2}$ г/(см·с), $D \sim 10^{-7}$ см²·с, $n=1$. Тогда из (18) получаем, что капиллярный режим в системе Ti+C реализуется при размере частиц титана порядка 1 мм.

Кинетический режим горения реализуется в случае полного растекания частиц металла в зоне прогрева (при полном смещении реагентов). Это возможно лишь тогда, когда растекание успевает произойти значительно раньше, чем смесь прогреется от $T_{пл}$ до T_k . Таким образом, необходимым условием существования кинетического режима служит неравенство

$$t_k \ll t_{II} = a/u^2 \ln[(T_k - T_0^3)/(T_{пл} - T_0^3)]. \quad (19)$$

Тогда из (19) получим

$$r_0^2 \ll \sigma a r_{эфф}/(\mu u^2) \ln[(T_k - T_0^3)/(T_{пл} - T_0^3)]. \quad (20)$$

В реальных условиях при горении системы Ti+C $u \sim 1$ см/с, $a \sim 10^{-2}$ см²/с, $\ln[(T_k - T_0^3)/(T_{пл} - T_0^3)] \sim 1$, поэтому (20) дает $r_0 \ll \ll 100$ мкм.

Схематически области реализации капиллярного и кинетического режимов горения изображены на рис. 2, где на основании выражений (6), (13) и (15) приведены качественные зависимости скоростей горения в указанных режимах от размеров частиц реагентов r_0 и $r_{эфф}$.

В заключение теоретического анализа необходимо отметить, что решение задачи проведено для случая, когда образование продукта происходит путем реакционной диффузии. Об этом свидетельствует высокое значение энергии активации (60 ккал/моль), полученное в работе [13] при исследовании горения системы Ti+C. Между тем в [3] обсуждается (по крайней мере на начальном этапе развития реакции) другой

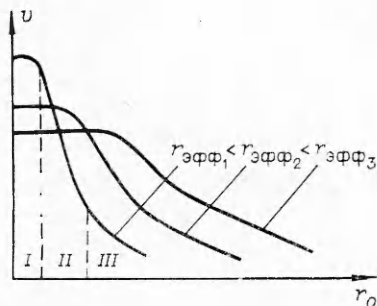


Рис. 2. Качественная зависимость скорости горения v от размеров частиц реагентов r_0 и $r_{эфф}$.

I — область кинетического режима ($v=\omega$), II — область переходного режима; III — область капиллярного режима ($v=u$).

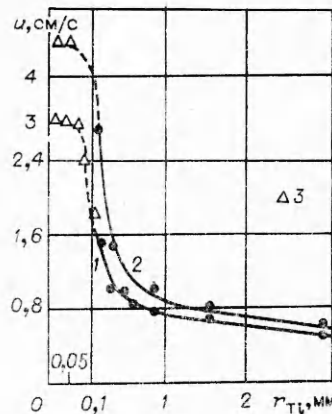


Рис. 3. Экспериментальная зависимость скорости горения смеси Ti+C от размера частиц титана и начальной температуры.

1 — $T_0=20^\circ\text{C}$; 2 — $T_0=200^\circ\text{C}$; 3 — результаты [13].

механизм образования конечного продукта — путем растворения углерода в жидком металле и последующей кристаллизации. Поэтому в реальных условиях образование конечного продукта может происходить по обоим путям. Учет этого фактора — предмет дальнейшего исследования. Заметим только, что если образование конечного продукта происходит только по механизму, предлагаемому в [3], то, несмотря на это, капиллярный режим распространения фронта горения также может быть реализован при выполнении рассмотренных выше условий. Для этого при расчетах границ предельных режимов нужно в неравенствах (18) и (20) заменить коэффициент диффузии в твердом теле на коэффициент диффузии в жидкости.

Результаты экспериментов. Для подтверждения существования капиллярного режима горения были проведены качественные опыты. Использовалась стехиометрическая смесь углерода (ламповая сажа марки ПМ-15) и титана марок ПТЭМ-1 дисперсностью до 0,18 мм, ПТЭС-2 дисперсностью до 0,6 мм и ПЭТК-1 дисперсностью до 5 мм. Диаметр образцов, спрессованных до относительной плотности 0,5, брался равным 20 мм. Опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона. Начальная температура повышалась с помощью электродыжки, установленной в бомбе. Температура подогрева контролировалась термодушкой. Скорость горения измерялась с помощью фоторегистратора ФР-14.

Результаты представлены на рис. 3. Видно, что с ростом размера частиц титана скорость горения слабо зависит от начальной температуры, что свидетельствует о капиллярном режиме горения. Наоборот, при уменьшении частиц титана скорость горения начинает сильно зависеть от начальной температуры и осуществляется переходный процесс, в результате которого при $r_0 \sim 0,01$ мм устанавливается кинетический режим, исследованный ранее в [13].

Авторы благодарны Б. И. Хайкину за помощь в работе.

*Поступила в редакцию 13/IV 1977,
после доработки — 15/VI 1977*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Дубровин, Л. И. Русаков, Ю. Л. Плинер. Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, 2, 51.
2. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
3. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 676.
4. Б. И. Хайкин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1975.
5. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1976, 12, 6, 813.
6. Е. В. Околович. Дипломная работа. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1973.
7. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971.
8. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1974, 10, 3, 313.
9. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
10. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
11. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, 215, 3, 612.
12. Справочник химика. Т. 3. М., «Химия», 1964.
13. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1975.