

При горении смесей с крупным титаном ( $d_0 \approx 10^{-1}$  см) каналами растекаясь с размером  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  см могут служить пространства между частицами, возникающие из-за возможной неоднородности в плотности бора, и полости, оставшиеся на месте растекшегося металла. Поскольку предел прочности образцов на сжатие не превышает 6—8 кг/см<sup>2</sup>, а механические напряжения при  $G \approx 10^3$  достигают того же уровня, такими каналами могут быть и трещины в образце, возникающие от сжатия массовой силой. В ряде случаев трещины наблюдались в приповерхностных областях сгоревших образцов (см. рис. 4, в).

Попутно с растеканием расплава по большим каналам под действием  $G$  возможно также и перемещение целых капель жидкости по участкам, занятым неметаллом. Размер участков порядка размера частиц титана. В этом случае жидкость движется за счет растворения бора, а также захвата капель целых конгломератов из частиц бора. Вследствие больших различий в плотностях жидкости и бора, последний постоянно отводится от границы с расплавом в глубь жидкости, обеспечивая условия для перемещения капли.

В заключение следует отметить, что вынужденное течение жидкости в волне горения может приводить также к увеличению скорости реакции из-за повышения полноты смешения реагентов. Однако последнее не объясняет качественного различия влияния направления силы тяжести на скорость распространения фронта. Стало быть основной причиной влияния перегрузки на скорость горения остается конвективный перенос тепла растекающимся металлом, направление которого задано направлением массовой силы. Таким образом, в работе показана возможность конвективного горения безгазовых систем с плавящимся компонентом в поле массовых сил.

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за обсуждение работы.

Поступила в редакцию 21/1 1985

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Н. Максимов, Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1967, 3, 3, 323.
2. Ю. М. Максимов, Э. Н. Максимов. ФГВ, 1972, 8, 4, 517.
3. Э. Н. Максимов, Ю. М. Максимов, В. Ф. Чусов. ФГВ, 1971, 7, 2, 197.
4. Ю. М. Максимов, Э. Н. Максимов, В. П. Вилонов. ФГВ, 1974, 10, 169.
5. В. М. Шкиро, Н. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
6. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, М. Х. Знатдинов и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
7. А. И. Кирдяшкин, Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1981, 17, 6, 10.
8. Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов, А. И. Кирдяшкин.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1. Черноголовка, 1981.
9. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
10. В. П. Андронов, Б. В. Чекин, С. В. Нестеренко. Жидкие металлы и шлаки. М.: Металлургия, 1977.

#### О МАКСИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ, ДОСТИЖИМЫХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕТАЛЛОВ С ГАЗАМИ

*В. И. Карпенюк, Ю. С. Найбороденко, Л. Я. Кашипов, В. Д. Гладун*  
(Томск)

Вопрос о максимальных температурах, достижимых в химических реакциях, рассмотрен в [1]. Показано, что при достаточном тепловыделении ( $T > 4000$  К) максимальное ее значение определяется энергией диссоциации конечных продуктов реакции. Однако этот вопрос рассмотрен для газофазных реакций, в ряду которых наибольшие температуры ( $\sim 6000$  К) получены для реакций образования самых прочных молекул (СО и N<sub>2</sub>).

Реакция	$\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	1-R, %		$T_{ад}, K$	
				$p=1$ атм	$p=5$ атм	$p=1$ атм	$p=5$ атм
$Mg + \frac{1}{2}O_2 = MgO$	602	3073	3873	84,8	86,5	3232	3567
$Ba + \frac{1}{2}O_2 = BaO$	558	2196	3000	96,9	99,2	3229 [5]	3760
$2B + \frac{3}{2}O_2 = B_2O_3$	1273	727	2520	24,3	27,3	3415 3692 3786 [5]	4019
$2Al + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3$	1675	2319	2353 3803 [9]	32,3	38,4	3872 3908 [5]	4236
$Ti + O_2 = TiO_2$	944	2128	3200	76,1	78	3881	4152
$Zr + O_2 = ZrO_2$	1100	2963	4573	88,7	92,3	4215	4534

Примечание.  $T_{пл}$ ,  $T_{кип}$  — температура плавления и кипения.

Для реакций взаимодействия металлов с газами в [1] высказано предположение, что поскольку продуктами взаимодействия в данном случае являются весьма прочные твердые окислы, то это должно приводить к высоким температурам. По оценкам авторов, например, для циркония в кислороде они могут достигать 5923 К. Эта величина, полученная при условии  $V = const$  и  $p_0 = 5$  атм, оказалась значительно выше экспериментально наблюдаемой температуры горения циркониевых волоочек (4500 К), а также рассчитанных адиабатических температур  $T_{ад}$  горения металлов [2—5].

Такое расхождение в результатах может быть связано с различием условий, для которых проводились расчеты. В [1] рассматривались изохорные процессы ( $V = const$ ), в которых максимальные температуры выше, так как  $c_p > c_v$ . Реализация изохорного процесса для гомофазных реакций, по-видимому, не представляет затруднений. В то же время реальное гетерогенное горение металлов, например в случае использования их в качестве источников высоких температур, в большей мере соответствует изобарным условиям. Поэтому в предлагаемой работе методами термодинамического анализа проводится оценка температур взаимодействия металлов с кислородом при  $p = const$ .

Полный термодинамический расчет адиабатических температур горения некоторых металлов (Mg, Ba, B, Al, Ti и Zr) в кислороде проводился на БЭСМ-6 по методике [6]. Использовались уравнения сохранения (энтальпии, вещества) и диссоциации. Необходимые для расчетов термодинамические характеристики веществ, значения констант равновесия для реакций при различных температурах брались из справочников [7—9]. Термическую понизацию не учитывали ввиду ее малости. Предполагалась адиабатичность процесса при  $p = const$ . Соотношение компонентов соответствовало их содержанию в высшем окисле.

Результаты точного расчета  $T_{ад}$ , количества недиссоциированного продукта взаимодействия и значения  $T_{ад}$  горения Mg, B и Al, полученные в [5], приведены в таблице.

Оценка максимальных температур взаимодействия исследуемых металлов с кислородом по приближенной методике [1] показала, что наибольшая температура получается при взаимодействии циркония с кислородом. Для этой реакции  $T_{ад} \approx 7000$  К, что значительно ниже, чем в газофазных реакциях с образованием CO и N<sub>2</sub>, но выше значений  $T_{ад}$  для реакций окисления других металлов. Результаты точного расчета также показали, что из исследованных металлов наибольшая  $T_{ад}$  соответствует

горению циркония в кислороде, причем ее значение довольно близко к реально достигаемой температуре горения циркониевых проволочек ( $\sim 4500$  К). При этом продукты взаимодействия получаются уже частично в диссоциированном состоянии. При  $p = 1$  атм степень диссоциации продукта  $R = 11,3\%$ . С увеличением давления до 5 атм количество диссоциированного окисла уменьшается до  $7,7\%$ . Дальнейший рост  $p$ , как показали оценки, полностью диссоциацию не подавляет:  $R = 2,8$  и  $1,6\%$  при  $p = 40$  и  $100$  атм соответственно. При этом максимальная температура увеличивается и достигает  $4943$  и  $5100$  К ( $p = 40$  и  $100$  атм). Такой рост давления, по-видимому, наблюдается в случае гетерогенного горения в изохорных условиях и приводит наряду с другими факторами к более высоким значениям  $T_{\max}$ .

Из сопоставления полученных данных со значениями энергии диссоциации, приведенными в [10], видно, что  $T_{\max}$  при горении металлов достигаются в реакциях, приводящих к образованию продуктов с наибольшим значением энергии диссоциации. Окислы металлов прочными и твердыми соединениями бывают лишь в нормальных условиях. При температурах горения ни один окисел не находится в твердом состоянии, а некоторые при  $T > T_{\text{кип}}$  пребывают в молекулярном недиссоциированном состоянии. Поэтому для них оказываются справедливыми выводы, полученные для газофазных реакций: высокие температуры взаимодействия будут обеспечиваться прежде всего высокими значениями энергии диссоциации.

Таким образом, результат, полученный в [1] для газофазных реакций, имеет общий характер и справедлив для гетерогенных реакций горения металлов. Энергии диссоциации окислов ниже, чем таких молекул, как CO и  $N_2$ , поэтому и  $T_{\max}$  при горении металлов получаются ниже, чем в газофазных реакциях.

Следует отметить также, что в случае образования конденсированных продуктов взаимодействия тепло реакции идет еще и на фазовые переходы, связанные с плавлением и испарением. Причем доля тепла, расходуемого без повышения температуры, может достигать  $\sim 1/3$  теплового эффекта.

В [11, 12] проведен термодинамический анализ процессов горения металлов в азоте. Рассчитывались адиабатические температуры и определялись условия, обеспечивающие максимальный выход нитридов, так как была обнаружена диссоциация при максимальных температурах взаимодействия, значительно снижающая выход продукта. Так, по данным [12], при взаимодействии алюминия с азотом при  $T_{\text{ад}} = 2700$  К выход конечного (недиссоциированного) продукта составляет всего  $67\%$  при  $p_{N_2} = \text{атм}$ . Повышение давления до 10 и 100 атм подавляет диссоциацию и увеличивает выход AlN до  $82,1$  и  $90,5\%$  соответственно. При этом температура горения растет до  $3080$  и  $3620$  К при 10 и 100 атм соответственно.

Таким образом, при взаимодействии металлов с газами в нормальных условиях максимальное значение  $T_{\text{ад}} \sim 4500$  К (Zr). Реальные температуры за счет возможных теплопотерь будут еще ниже. С целью снижения уровня тепловых потерь и обеспечения адиабатических условий горения сжигание металлов следует проводить, как в [13], т. е. использовать прессованные пористые образцы соответствующих размеров.

В заключение отметим, что для некоторых металлов (Ba, V, Al, Ti) рассчитанные значения  $T_{\text{ад}}$  оказались выше  $T_{\text{кип}}$  соответствующих окислов, что не согласуется с представлениями [4] и требует тщательной проверки с использованием более точных высокотемпературных термодинамических данных.

Проведенные расчеты максимальных температур взаимодействия металлов с кислородом показали, что они ниже температур горения газофазных реакций и их значения ограничиваются диссоциацией продуктов.

Поступила в редакцию 10/1 1985,  
после доработки — 15/IV 1985

## 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  $u$ .