

ного решения. Последний факт интерпретируем как достижение особенности $\dot{\Theta}_s = \infty$ в точке $u = 1$ на кривой $\Theta_s = \Theta_s(u)$.

Таким образом, время зажигания в соответствии с (17) определится как

$$\tau_{ign} = 1/\varepsilon^2 = Le/A^2. \quad (19)$$

Из вывода следует (см. (14)), что для справедливости (19) недостаточно неравенства $Le \gg 1$. Требуется также, чтобы было

$$Le/A^2 \gg 1. \quad (20)$$

В работе [4] приведено интерполяционное выражение, представляющее машинное решение, которое в наших обозначениях имеет вид

$$\tau_{ign} = 2,4(Le^{0,6}/A^2 + Le^{0,16}). \quad (21)$$

Формула получена для интервала $0,1 < Le < 10$ и справедлива, если время зажигания ограничено неравенствами $2 < \tau_{ign} < 50$.

Для $Le = 10$, $A \rightarrow 0$ отношение численных значений для τ_{ign} , рассчитанное по формулам (21) и (19), равно 0,956, что подтверждает наш результат. Для $A = 1$; 10 указанная величина равна соответственно 1,3; 35,8. Расхождение тем меньше, чем сильнее выполняется условие (20).

Основные качественные результаты работы следующие:

1) время зажигания при $Le \rightarrow \infty$ обратно пропорционально квадрату концентрации окислителя;

2) время зажигания при $Le \rightarrow \infty$ пропорционально числу Льюиса.

Рассмотренная задача представляется практически важной в том отношении, что она является «максимизирующей». Для случая других граничных условий при $x = 0$, а также для реакции второго порядка время зажигания будет превышать величину (19).

Авторы благодарят В. И. Розенбанд за плодотворную дискуссию и А. Г. Мержанова за внимание к работе.

Поступила в редакцию 10/VI 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. Н. Е. Коловертных, С. И. Худяев, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1980, 16, 4.
3. А. И. Вольперт, С. И. Худяев. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975.
4. В. И. Розенбанд, Т. М. Мартельянова. ФГВ, 1978, 14, 3.
5. Ю. И. Бабенко.— В кн.: Тепло- и массоперенос. Т. 8. Минск: ИТМО АН БССР, 1972.
6. Ю. И. Бабенко. ИФЖ, 1980, 39, 1.
7. Ю. И. Бабенко. ФГВ, 1980, 16, 4.
8. Ю. И. Бабенко. ПММ, 1974, 38, 5.
9. Ю. И. Бабенко. ИФЖ, 1978, 34, 2.
10. А. Эрдейи. Асимптотические разложения. М.: Физматгиз, 1962.
11. A. G. Merzhanov, A. E. Averson. Comb. Flame, 1971, 16.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ПОРОШКА ТИТАНА

*С. И. Воюев, В. М. Маслов, С. В. Полегаев, В. И. Розенбанд,
Е. В. Черненко, С. З. Шмурак, В. В. Барзыкин*

(Черноголовка)

Механическая обработка в диспергирующих аппаратах различных материалов, в том числе и металлических порошков, приводит к интенсификации многих физико-химических процессов как на стадии механообработки, так и после ее (разложение и синтез веществ, растворение,

спекание, химические реакции и т. д.). Это явление легло в основу механохимии [1, 2]. Помимо самого диспергирования суть механохимии заключается в активации поверхности, обусловленной введением дислокаций и точечных дефектов. В частности, места выхода дислокаций на поверхность могут играть роль активных центров хемосорбции и катализа. При этом наблюдается прямая пропорциональность между удельной скоростью реакции и плотностью дислокаций. Одновременно известно, что при механообработке на стадии деформирования наряду с увеличением концентрации дислокаций происходит значительное дефектообразование в объеме твердых веществ, связанное с созданием точечных дефектов в кристаллической решетке движущимися дислокациями [3]. Это приводит, например, к возрастанию диффузии в кристаллах [4], вследствие чего реагенты с поверхности могут быть быстро перенесены в объем кристалла, увеличивая тем самым скорость гетерогенной реакции.

В работе [5] наблюдалась существенная активация процессов воспламенения и горения порошков циркония при увеличении содержания растворенного кислорода в приповерхностных слоях металла. Этот эффект связывали с увеличением скорости диффузии реагентов через дефектную окисную пленку, образующуюся на напряженной (из-за повышенной концентрации растворенного газа) решетке металла. В связи с этим представлялось интересным выяснить возможность интенсификации процессов воспламенения и горения порошков металлов при их механической обработке, также повышающей дефектность структуры и, как следствие этого, ее диффузионную проницаемость. Впервые возможность такой активации при взаимодействии окислов в режиме горения отмечена в работе [6].

Опыты проводились на порошках электролитического титана марки ТП-6, ТУ 48-0561-4/0-80. Дисперсный состав исходного порошка по данным ситового и фотоседиментационного анализов приведен в таблице. Механоактивацию исходного порошка проводили путем обработки его в шаровой мельнице с шарами из нержавеющей стали в вакууме $\approx 10^{-1}$ мм рт. ст. Длительность обработки варьировалась до 120 ч. Через определенные промежутки времени отбирали пробы порошка и определяли характеристики их воспламенения и горения.

В таблице приведены данные дисперсного состава порошка титана, подвергшегося механической обработке в течение различного времени. Наблюдается некоторое измельчение исходного порошка при обработке, хотя полученные методом тепловой десорбции аргона данные по удельной поверхности показывают, что при времени обработки более 8 ч удельная поверхность порошка не меняется. Некоторое уменьшение доли самой мелкой фракции при длительной обработке, возможно, связано с агрегированием частиц, наблюдающимся при увеличении степени измельчения [2]. Как показывают данные химического анализа, содержание кислорода в порошке после обработки практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии окисления порошка при его обработке.

t_0 , ч	Массовый состав фракций порошка (%) дисперсностью, мкм											$S_{уд}$, м ² /г	Содержание O ₂ в титане, %	C ₂ , %	C ₁ , %
	+315	+250	+200	+160	+90	+40	+30	+20	+10	+5	+0				
0	11,1	3,3	14,8	12,5	31,1	16,5	1,7	2,8	3,9	0,9	0,5	0,11	0,61	—	—
8	10,9	3,1	14,1	12,2	30,9	17,4	2,1	4,1	2,8	0,6	0,3	0,28	0,61	1,22	18,5
40	8,1	2,4	12,6	11,2	29,4	23,1	2,8	5,0	3,8	0,4	0,3	0,27	0,56	0,38	19,2
120	6,8	2,4	10,9	9,6	28,0	27,9	2,7	5,8	3,6	0,7	0,4	0,25	0,45	0,27	19,3

Примечание. Фракции 315—40 мкм определялись ситовым анализом, фракции < 30 мкм — фотоседиментационным; $S_{уд}$ — удельная поверхность.

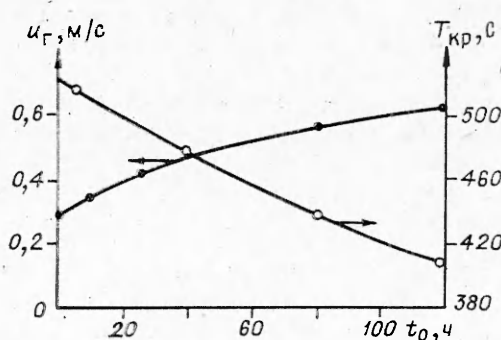


Рис. 1. Зависимость скорости горения и критической температуры воспламенения порошка титана от времени его обработки.

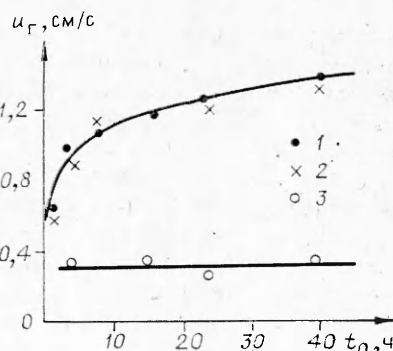


Рис. 2. Зависимость $u_r(t_0)$ для отдельно обработанного порошка титана (1); порошка титана, обрабатываемого вместе с сажей (2), и смешения титана с сажей без шаров (3).

На рис. 1 приведена зависимость скорости горения u_r порошка титана (таблетки диаметром 10 мм) в азоте при давлении $p = 30$ атм от времени его обработки t_0 . Опыты проводились в бомбе постоянного давления. Как видно, обработка порошка приводит к заметному увеличению скорости его горения (\sim в 2 раза при $t_0 = 120$ ч). На рис. 1 приведена также полученная на воздухе зависимость критической температуры воспламенения $T_{кр}$ от t_0 . В этих опытах порошок титана, помещенный в капсулу диаметром 16 мм, выполненную из латунной сетки, не препятствующей подводу газа к образцу, вводился в металлический блок, нагретый до определенной температуры в муфельной печи. Видно, что обработка порошка приводит к значительному облегчению его воспламеняемости, причем наблюдающаяся почти линейная зависимость $T_{кр}(t_0)$ указывает на возможность дальнейшего заметного снижения $T_{кр}$ при последующем увеличении t_0 . Более сильное, чем на процесс горения, влияние механоактивации на воспламенение порошка титана, вероятно, обусловлено тем, что к воспламенению приводит выгорание поверхностных слоев зерен порошка, наиболее деформируемых в ходе его механической обработки.

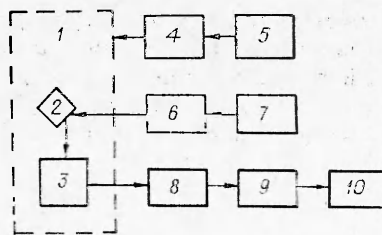
При дальнейшем изучении влияния механоактивации определялась зависимость от t_0 скорости горения стехиометрической смеси (80/20) обработанного порошка титана с сажей ПМ-15ТС. Эти исследования представляют практический интерес, так как карбид титана TiC — один из основных продуктов, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [7]. Кроме того, интересно выяснить влияние второго аморфного компонента на закономерности механоактивации титана.

На рис. 2 приведена зависимость $u_r(t_0)$ для шихты, полученной смешением вручную предварительно обработанного в шаровой мельнице порошка титана с сажей. Видно, что предварительная обработка титана в течение 40 ч приводит к увеличению скорости горения примерно в 3 раза. При дальнейшем росте t_0 величина u_r возрастает незначительно. На этом же рисунке приведена зависимость $u_r(t_0)$ для случая, когда смешение титана с сажей происходит одновременно с его обработкой в шаровой мельнице в течение времени t_0 . Полученные результаты хорошо ложатся на предыдущую кривую, на основании чего можно сделать вывод о том, что увеличение скорости горения связано в основном с механоактивацией порошка титана.

В таблице приведены данные по зависимости массового содержания связанного (C_1) и свободного (C_2) углерода в TiC, характеризующие качество конечного продукта от длительности обработки титана. Видно, что с увеличением t_0 количество C_1 возрастает, а C_2 падает, хотя при $t_0 > 40$ ч содержание углерода в TiC меняется слабо. Таким образом, предварительная обработка улучшает и качество конечного продукта, умень-

Рис. 3. Блок-схема установки для исследования стимулированной светом эмиссии электронов.

1 — вакуумная камера; 2 — образец; 3 — вторичный электронный умножитель ВЭУ-6; 4 — магнитно-разрядный насос НОРД-100; 5 — блок питания магнитно-разрядного насоса; 6 — монохроматор МДР-23; 7 — ксеноновая лампа ДКСП-120; 8 — эмиттерный повторитель; 9 — многоканальный анализатор NTA-102; 10 — графопостроитель NE-340.



шая C_2 и увеличивая C_1 . При этом, как показывают анализы, содержание кислорода в конечном продукте не зависит от t_0 .

Для выяснения роли механоактивации порошок титана с сажей смешивали в мельнице без шаров в отсутствие механического воздействия в течение t_0 и определяли u_r . Эти данные также приведены на рис. 2. Как видно, при таком смешении u_r мала и не зависит от времени обработки при $t_0 > 4$ ч (при меньших временах обработки горение было неустойчивым и затухало). Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдающееся увеличение скорости горения шихты (Ti + C) связано с механоактивацией порошка титана.

Для установления связи активации процессов воспламенения и горения со структурными изменениями решетки металла, наблюдающейся при механической обработке, в ИФТТ АН СССР проводилось измерение экзоэмиссии электронов на первичных и обработанных порошках титана. Известно, что после механического воздействия на кристалл наблюдается эмиссия электронов при освещении кристалла светом с энергией квантов, меньшей работы выхода. Этот процесс связывают с нарушением поверхности кристалла при его механической обработке [8]. Таким образом, стимулированная светом эмиссия электронов отражает изменение структурных дефектов в кристалле.

Стимулированная светом эмиссия электронов таблеток титана диаметром 5 мм последовалась на установке, блок-схема которой изображена на рис. 3. Эксперименты проводились в вакууме 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст. Экзоэмиссия возбуждалась светом с длиной волны 300—250 нм, в работе использовался монохроматор МС-2. Регистрация фотоэмиссии осуществлялась ВЭУ-6 и многоканальным анализатором NTA-102У. Проведенные измерения показали, что обработка исходного порошка в шаровой мельнице приводит к значительному увеличению интенсивности эмиссии (I_e). Обработка порошка в течение 40 и 120 ч увеличивает I_e в 16 и 43 раза соответственно по сравнению с исходной. Следует отметить, что толщина слоя, из которого осуществляется эмиссия электронов из твердых тел, в том числе и исследуемого в настоящей работе титана, составляет $\sim 100 \text{ \AA}$ [9], поэтому получаемая экзоэмиссионными методами информация отражает только состояние поверхности порошка.

Соответствие между данными по воспламенению и горению порошка титана с результатами по изучению экзоэмиссии позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемая интенсификация горения и воспламенения связана с возникновением дефектов на поверхности зерен порошка в ходе его механической обработки. Для выяснения природы этих дефектов необходимо детальное исследование спектрального распределения фотоэлектронов по энергиям в сочетании с электронно-микроскопическим исследованием поверхности.

Полученные результаты коррелируются с приведенными в [10] данными, согласно которым между интенсивностью экзоэмиссии и химической активностью металлов существует прямая взаимосвязь. Поэтому есть основания считать, что величина I_e может служить количественной мерой, характеризующей уровень структурных изменений решетки металла в ходе его механической обработки, а следовательно, и степень его механоактивации.

Можно ожидать, что обработка порошка металла в таких существенно более энергонапряженных диспергаторах, как струйные и планетар-

пые мельницы, дезинтеграторы и т. п., приведет к еще большей интенсификации воспламенения и горения. Это может представлять несомненный практический интерес для процессов технологического горения, тем более, что известно, что наблюдающиеся эффекты механоактивации сохраняются достаточно долго (до 6 мес) [2] после обработки материала.

Поступила в редакцию 4/X 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов. Усп. химии, 1971, 40, 1835.
2. Е. Г. Аввакумов. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1979.
3. В. И. Анисимова, Б. В. Дерягин, В. А. Ключев и др. Матер. V Всесоюз. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ч. I. Таллин, 1977.
4. Л. Н. Лариков, В. М. Фальченко, В. Ф. Мазанко и др. Докл. АН СССР, 1975, 221, 5.
5. У. И. Гольдшлегер, Е. А. Макарова, В. И. Розенбанд. ФГВ, 1977, 13, 2; 1977, 13, 6.
6. В. В. Александров, Н. В. Косова, Е. Г. Аввакумов. Матер. Всес. совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Кемерово, 1981.
7. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
8. Э. И. Рабинович. УФН, 1979, 127, 1.
9. Р. И. Минц, И. И. Мильман, В. И. Крюк. УФН, 1976, 119, 4.
10. J. Lohff. Z. Phys., 1956, 146, 346.

О ВЛИЯНИИ АЗОТА НА ГОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

*В. М. Боборыкин, В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов,
В. И. Колесников-Свинарев, Г. П. Кузнецов,
О. И. Лейпунский, В. М. Пучков*

(Москва)

В литературе имеются экспериментальные данные о существенной роли азота при сгорании алюминия в воздухе. Так, в [1] отмечено, что алюминий, сгорающий в аргоно-кислородных смесях, имеет чистую металлическую поверхность, а при горении в воздухе — нашлапки окиси на горячей капле. В работах [2, 3] изучалось горение алюминия в чистом азоте с образованием нитрида алюминия AlN , а также в аргоно- и азотно-кислородных смесях. Установлено, что при сгорании алюминия, например, в воздухе, в продуктах сгорания содержится значительное количество нитрида.

Представляет поэтому интерес учесть реакцию азотирования в расчетах, соответствующих теории, развиваемой рядом авторов настоящей работы [4]. В рамках указанной модели сделали расчет, в котором определялись скорость горения капли алюминия и скорость накопления или исчезновения конденсированной окиси Al_2O_3 и нитрида алюминия AlN на поверхности горячей капли.

Методика расчета. В соответствии с теоретической моделью [4], сгорание металлической капли происходит в диффузионном режиме, т. е. скорости химических реакций у поверхности капли велики по сравнению со скоростью диффузии кислорода (или азота) в капле и отвода газообразных продуктов от нее. В таком предельном случае большие скорости всех реакций у поверхности означают предположение о локальном термодинамическом равновесии у поверхности капли. Подчеркнем, что здесь имеется в виду именно локальное равновесие металла капли и находящихся на нем конденсированных окиси и нитрида с газообразными продуктами их испарения, разложения и взаимодействия. В целом процесс сгорания при этом остается неравновесным. Его ход лимитируется диффузией кислорода (или азота) к локально равновесной поверхностной смеси.