

ное отклонение химического состава продуктов от стационарного. Вывод о невозможности качественного объяснения такого экспериментального факта в рамках существующей теории нестационарного горения, сделанный в [4], неверен.

*ИХФ АН СССР,
Москва*

*Поступила в редакцию
13/IV 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 11—12.
2. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., «Наука», 1973.
3. Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов, П. Ф. Похил. ПМТФ, 1971, 5—6.
4. A. Baer, N. Ryan, E. Schulz. AIAA J., 1971, 5.

КАПИЛЛЯРНОЕ РАСТЕКАНИЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ТИТАНА С УГЛЕРОДОМ

В. М. Шкиро, И. П. Боровинская

При исследовании химических превращений в гетерогенных конденсированных средах всегда возникает вопрос о скорости и полноте протекания реакции. В металлургических процессах восстановления металлов из окислов [1], а также при синтезе тугоплавких соединений в режиме горения методом СВС [2] реагирующие смеси представляют собой смесь исходных порошкообразных компонентов. Равномерность перемешивания, форма и размер частиц исходных компонентов, их агрегатное состояние при температурах протекания реакции играют существенную роль.

В работах по теории безгазового горения смесей порошков [3—5] обсуждалась возможность капиллярного растекания более легкоплавкого реагента по порам неплавящегося компонента в зоне прогрева, предшествующее протеканию химической реакции при горении. Возможность существования этого эффекта придавалось большое значение, так как при растекании происходит сильное уменьшение масштаба гетерогенности и связанная с ним интенсификация химического взаимодействия реагентов (увеличение глубины превращения и скорости горения).

В данной работе показано, что такой эффект действительно имеет место при горении смеси титана с сажей. Легкоплавким компонентом является титан, а неглавлящимся — сажа. При растекании титана имеет место смена масштаба гетерогенности до размера частиц сажи, который является определяющим.

Исходные смеси готовились из сажи марки ПМ-16Э с размером частиц $\sim 0,1$ мкм и сферического титана с размером частиц от 100 до 200 мкм. Опыты проводились на цилиндрических образцах ($d=12$ мм, $h=20$ мм), спрессованных из смеси компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении (рис. 1, а). Приготовленный образец помещался в бомбу постоянного давления [6] в среду инертного газа — аргона — и поджигался вольфрамовой спиралью. Сгоревшие об-

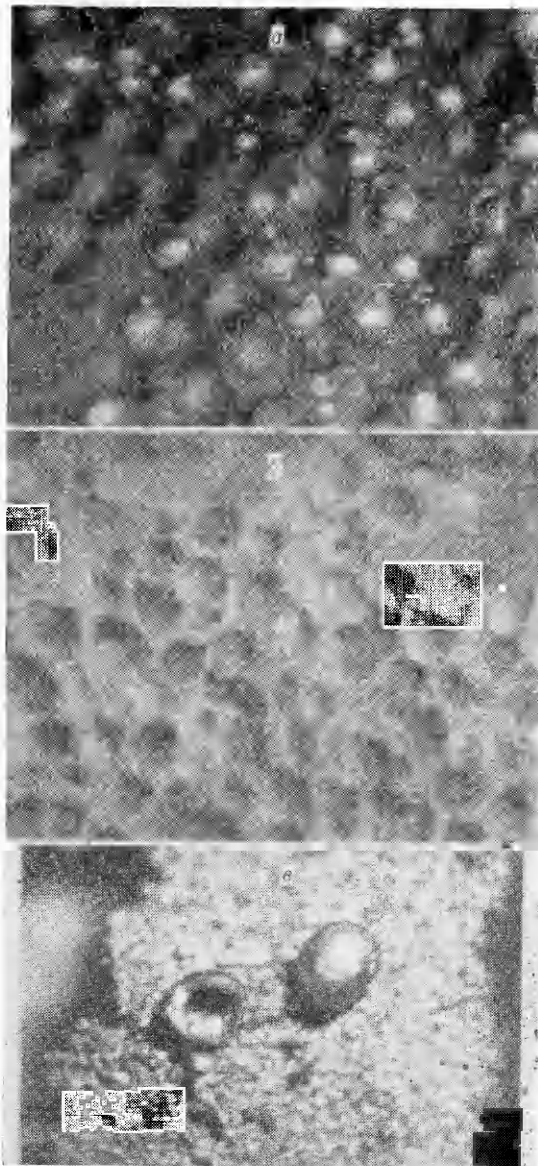


Рис. 1. Исходная смесь Ti с сажей ($\times 50$) (а), внутренняя структура сгоревшего образца ($\times 50$) (б) и отдельные частицы после сгорания ($\times 50$) (в).

разцы подвергались химическому и микроскопическому анализам, измерялась микротвердость продукта горения.

В результате проведенных экспериментов было обнаружено, что в сгоревших образцах на месте частиц титана образуются сферические полости, между полостями — продукт реакции карбид титана (рис. 1, б). Размер полостей практически соответствует размеру частиц титана. По данным работы [7], при горении смесей Ti с сажей во фронте горения могут развиваться температуры до 3200 К. При таких температурах титан уже в зоне прогрева находится в жидком состоянии ($T_{пл} = 1941$ К). Благодаря хорошей смачиваемости [8] и сильно развитой поверхности сажи происходит капиллярное растекание жидкого титана до зоны реакции, т. е. более равномерное распределение компонентов.

Результаты химического анализа продуктов горения показали наличие существенной неполноты реагиро-

вания. С увеличением размера частиц в смеси скорость горения и глубина превращения уменьшаются, при этом возрастает количество непрореагировавшего углерода.

Размер Ti в смеси, мкм . . .	100—125	125—160	160—200
Глубина превращения . . .	0,67	0,66	0,58
Скорость горения, см/с . . .	0,54	0,43	0,28

Измерение микротвердости указывает на наличие неоднородности полученного продукта. Так, для смеси с Ti 125—160 мкм наблюдаются области с твердостью от 1680 до 1892 кг/мм², для смеси с Ti 160—200 мкм — 1147—1680 кг/мм². В местах с недостатком углерода (наиболее вероятны на боковых поверхностях) можно наблюдать растекающиеся частицы металла. Отдельные частицы после сгорания имеют форму полого шара, поверхность которого состоит из продукта реакции (рис. 1, в). При использовании порошков титана с частицами неправильной формы наблюдение явления капиллярного растекания затруднено.

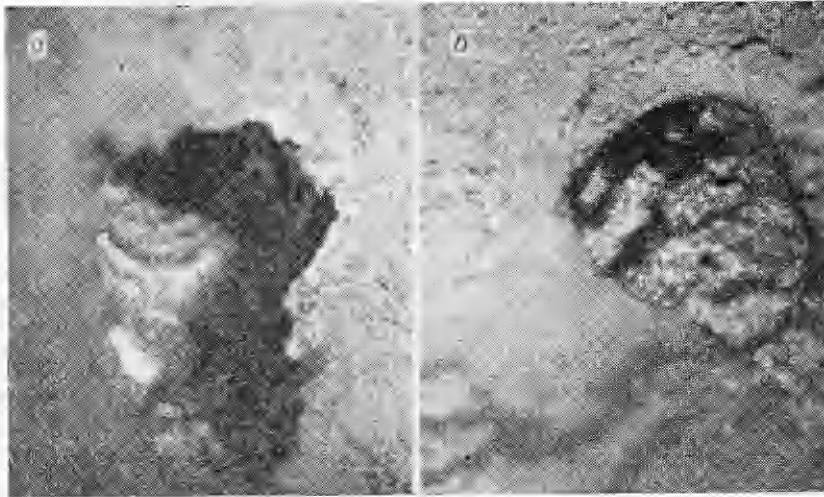


Рис. 2. Внутренняя поверхность цилиндрической полости.
 а) смесь сильнее спрессована, Тi мелкий ($\times 6$); б) менее спрессованная смесь, Тi крупный ($\times 6$).

Анализ экспериментальных данных [7] показывает, что использование в смесях порошков титана марки ПТС (с теми же эффективными размерами, что и сферический титан, но имеющего дендритную форму частиц) приводит к меньшему торможению реакции, к более высокой глубине превращения. Это связано с тем, что эффективный масштаб гетерогенности смеси с титаном дендритной формы меньше, чем для смеси со сферическим, смешивание за счет растекания происходит более равномерно, что и приводит к большей глубине превращения. Следует отметить, что эффект капиллярного растекания впервые наблюдался А. С. Дубровиным [9] в изотермических условиях, при нагреве в печи смеси окиси хрома с алюминием выше температуры плавления алюминия. При горении этот эффект ранее не наблюдался.

Для большей убедительности и выяснения степени эффекта капиллярного растекания проводились опыты другого характера. Литой цилиндр из чистого титана ($d=5$ мм, $h=10$ мм либо $d=3$ мм, $h=20$ мм), помещался внутрь образца большего диаметра ($d=30$ мм, $h \approx 30$ мм), приготовленного из стехиометрической смеси Тi с углеродом, и затем образец сжигался. После опыта на месте литого цилиндра из Тi обнаруживалась цилиндрическая полость того же диаметра. Было замечено, что если большой образец спрессован плотнее и смесь содержит мелкодисперсный титан, то внутренняя поверхность полости более плотная, виден расплав. В менее спрессованном образце, из смеси с крупнодисперсным Тi такой поверхности не наблюдается, она более рыхлая (рис. 2), т. е. эффект растекания сильнее.

В том случае, когда литой цилиндр из Тi окружался свободной сажей или чешуйчатым графитом (все это было, в свою очередь, помещено в стехиометрическую смесь), после сгорания образца на месте титана наблюдалось также образование цилиндрической полости (рис. 3), окруженной продуктом реакции TiC_x . Внутренний диаметр полости соответствовал исходному размеру литого цилиндрика из Тi. Следует отметить, что капиллярное растекание титана эффективнее, шире область, когда цилиндрок окружен сажей. Для случая с графитом область растекания уже, внутренняя поверхность цилиндрической полости более плотная. Это различие можно объяснить тем, что у сажи поверхность более развита, размер частиц графита больше, чем у сажи, и в спрессованном виде они имеют различную пористость. Микроскопические наблюдения и измерения микротвердости продукта, из которого состоит

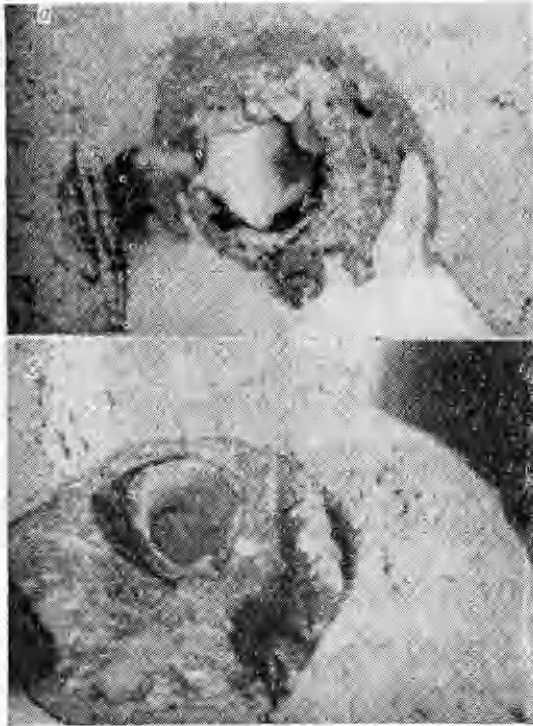


Рис. 3. Растекание жидкого титана, когда цилиндрок окружен сажей ($\times 5$) (а) или чешуйчатым графитом ($\times 5$) (б).

Растекания лишь частично улучшается смешение, так как происходит с конечной скоростью, что приводит к значительному недогоранию и неоднородности продукта. Следует отметить, что капиллярное растекание тем сильнее, чем выше пористость системы, уменьшение размера частиц металла приводит к большей однородности продукта, меньше величина недогорания. На основании этих результатов можно объяснить полученные ранее данные [7] по зависимости скорости горения от размера частиц титана.

Авторы выражают благодарность Г. А. Вишняковой за проведение измерений микротвердости продуктов горения.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
28/Х 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Плинер и др. Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М., «Металлургия», 1963.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 336.
3. А. П. Алдушин. Докт. дис. ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1974.
4. А. Г. Мержанов. Arch. combust. proces., 1974, 5, 1, 17.
5. Б. И. Хайкин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. М., «Наука», 1975.
6. Н. Н. Бахмац, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
7. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. М., «Наука», 1975.
8. В. И. Митин, Б. С. Костиков.— В сб.: Высокотемпературные материалы. Под ред. В. П. Елютина. М., «Металлургия», 1968.
9. А. С. Дубровин и др. Изв. СССР. Отдел. мет. и горное дело, 1964, 2, 51.

область реагирования, показали его двухфазность. Наблюдаются области с твердостью 300—350 и 2415—2746 кГ/мм² (нагрузка 30 кГ), что свидетельствует о неравномерности распределения компонентов.

Таким образом, в результате экспериментов было показано, что при горении смесей Тi с сажой происходит капиллярное растекание металла. Хотя внутренний масштаб гетерогенности определяется тугоплавким компонентом — сажой, увеличение размера частиц титана приводит к сильному торможению реакции. Поскольку скорости транспорта (диффузии) компонентов малы в таких системах, неравномерность перемешивания смеси может сохраняться и в реакционной зоне. Возможно наличие участков с недостатком одного и избытком другого компонента в смеси. В результате капиллярного рас-