

ВЛИЯНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА НА ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ХРОМА И НА ГРАВИТАЦИОННУЮ СЕПАРАЦИЮ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

С. Л. Силяков, В. Н. Санин, В. И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
ssl@ism.ac.ru

Показано влияние диаметра и высоты реакционного объема на горение смесей $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{C}/\text{Al}$ и $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$. Определены пределы гравитационной сепарации по высоте и диаметру металлической и оксидной фаз в расплаве продуктов горения. Для объяснения полученных результатов предложена качественная модель процесса, в которой жидкофазное состояние среды во фронте и за фронтом горения определяет особенности процессов, протекающих в изученных системах.

Ключевые слова: масштабный фактор, фронт горения, скорость горения, диаметр реакционного объема, температура горения, высококалорийные смеси, расплав, фазоразделение, «пробки».

ВВЕДЕНИЕ

Размеры реакционного объема (масштабный фактор) — важный параметр в теории и практике горения конденсированных гетерогенных систем. В экспериментах и теоретических моделях наиболее часто используют длиномерные цилиндрические образцы, для которых масштаб, определяющим закономерности и пределы горения, является их диаметр. В рамках классических представлений с уменьшением диаметра до критического значения температура уменьшается на один характеристический интервал (RT_b^2/E), а скорость горения — в $e^{0.5}$ раз, достигая предельных минимальных значений. В реальных экспериментах ситуация сложнее. Наряду с классическим поведением имеются случаи, когда тенденция прямо противоположная [1–4].

Масштабный фактор может оказывать существенное влияние не только на скорость и температуру горения, но и на постпроцессы в гетерогенных системах, таких как металл — неметалл, системы термитного типа и т. д., продукты горения которых находятся в конденсированном состоянии [5–7]. В этих системах после прохождения фронта горения химические превращения продолжают. Увеличение размеров реакционного объема приводит к более полному химическому превращению вследствие возрастания времени охлаждения (времени пребывания продуктов горения в высокотемпературном состоянии).

В данной работе изучено влияние диаметра и высоты реакционного объема на горение при атмосферном давлении смесей $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$ и $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$, продукты горения которых в высокотемпературной волне горения находятся в жидкофазном состоянии. Определены пределы гравитационной сепарации по высоте и диаметру металлической и оксидной фаз в расплаве продуктов горения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходных компонентов высококалорийных смесей использовали порошки химически чистых оксидов хрома (VI) и (III), оксида бора (III), алюминия АСД-1, а также порошок графита марки ГМЗ с размером зерна $160 \div 90$ мкм. Исходные порошки перед смешением подвергали сушке. Объектом исследования выбраны экзотермические смеси со следующим массовым соотношением реагентов:

$$\begin{aligned} \text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{Al} &= \\ &= 0.250 : 0.120 : 0.280 : 0.350, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al} : \text{C} &= \\ &= 0.165 : 0.548 : 0.241 : 0.046. \end{aligned}$$

Смеси сжигали в цилиндрических кварцевых стаканчиках и трубках при атмосферном давлении в среде воздуха. Плотность засыпки смесей составляла $1.2 \div 1.4$ г/см³. В экспериментах варьировали размеры слоя реакционной

смеси: диаметр $d = 5 \div 40$ мм и высоту $h = 10 \div 700$ мм. Определяли среднюю линейную скорость горения (u), относительную потерю массы при горении (η_1) и относительную массу металлического слоя (η_2), где $u = h/t_b$, $\eta_1 = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100$ %, $\eta_2 = (m_3/m_1) \cdot 100$ %, t_b — время горения слоя, m_1 — масса исходной смеси, m_2 — масса продуктов горения, m_3 — масса металлического слитка. Феноменологию и закономерности горения изучали с помощью видеосъемки с последующей компьютерной обработкой видеосигнала.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Феноменология процесса

Визуальные наблюдения и видеосъемка показали, что в кварцевых оболочках диаметром $5 \div 40$ мм с высотой слоя реакционной смеси 60 мм горение обоих составов протекает в устойчивом режиме с практически плоским фронтом, который движется по смеси с постоянной скоростью. За фронтом перемещается столб расплава продуктов горения, высота которого растет по мере сгорания смеси. В ряде случаев в процессе перемещения расплавов на стенках стаканчиков формируются тонкие слои продуктов горения. Горение сопровождается диспергированием (разбросом) продуктов. После охлаждения продукты горения имеют литой вид. Высота литого образца в 3–4 раза меньше высоты слоя исходной смеси, поскольку плотность литых продуктов выше плотности исходной смеси.

Эта картина процесса нарушается при горении составов в длинномерных оболочках ($h > 100$ мм и $d \leq 25$ мм). В процессе перемещения фронта горения происходит формирование «пробок» из закристаллизовавшихся продуктов, которые частично или полностью перекрывают сечение трубок. В последнем случае в объеме между образцом и «пробкой» возрастает давление, что приводит к разрыву кварцевых оболочек.

Влияние диаметра оболочки на горение и фазоразделение

Исследования показали, что при постоянной высоте реакционного слоя ($h = 60$ мм) с ростом диаметра кварцевых оболочек от 5 до 40 мм для смесей $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$ и

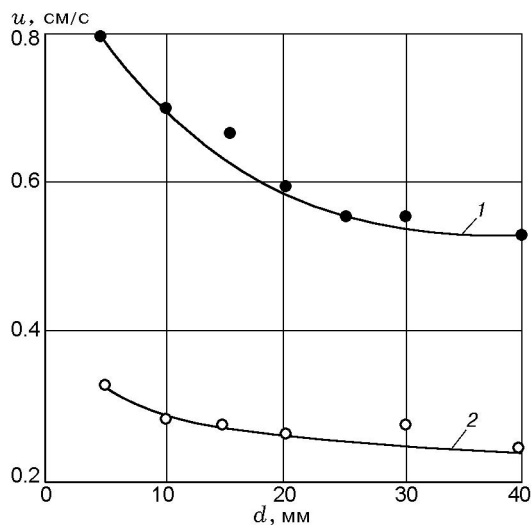


Рис. 1. Влияние диаметра образца на скорость горения:

1 — $\text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{Al} = 0.250 : 0.120 : 0.280 : 0.350$; 2 — $\text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al} : \text{C} = 0.165 : 0.548 : 0.241 : 0.046$

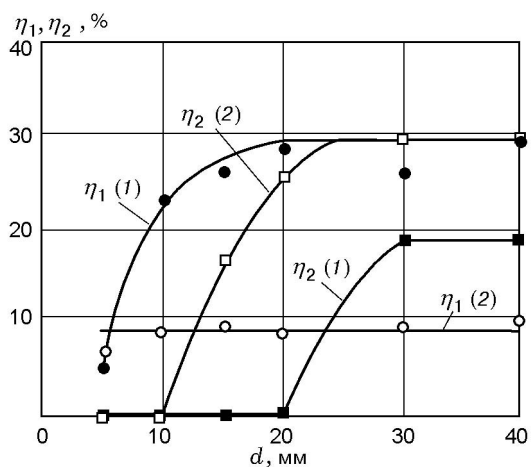


Рис. 2. Влияние диаметра образца на относительную потерю массы при горении (η_1) и относительную массу металлического слоя (η_2):

1 — $\text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{Al} = 0.250 : 0.120 : 0.280 : 0.350$; 2 — $\text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al} : \text{C} = 0.165 : 0.548 : 0.241 : 0.046$

$\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$:

- скорость горения убывает: для первой смеси в 1.5, для второй — в 1.3 раза (рис. 1);
- относительная потеря массы $\eta_1(1)$ для первой смеси возрастает более чем в шесть раз и достигает 30 %, для второй смеси $\eta_2(2)$ практически не меняется (рис. 2);
- относительная масса металлического слоя

(η_2) возрастает от нуля до максимального значения (20 и 30 % от массы смеси для первого и второго составов) и выходит на насыщение (см. рис. 2); в области насыщения металлическая и оксидная фазы легко разделяются на два слоя.

Влияние высоты слоя реакционной смеси на горение и фазоразделение

Влияние высоты реакционной смеси на процесс горения и фазоразделения исследовали с использованием кварцевых трубок внутреннего диаметра 15 мм. Исследования показали, что при постоянном диаметре реакционного слоя с ростом высоты кварцевых оболочек от 30 до 180 мм скорость горения смеси $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$ возрастает в 1.4 раза, относительная потеря массы практически не меняется, а относительная масса металлического слоя уменьшается от 15 % до нуля (рис. 3).

При горении в оболочках высотой 100 мм образуется одна «пробка» из продуктов горения. «Пробка» содержит как оксидную, так и металлическую фазу. При горении в оболочках длиной до 700 мм образуется до 5–6 «пробок», среднее расстояние между ними ≈ 100 мм. Следует отметить, что отрыв «пробки» от слоя расплава не приводит к изменению скорости горения и формы фронта.

Увеличение диаметра оболочек снижает

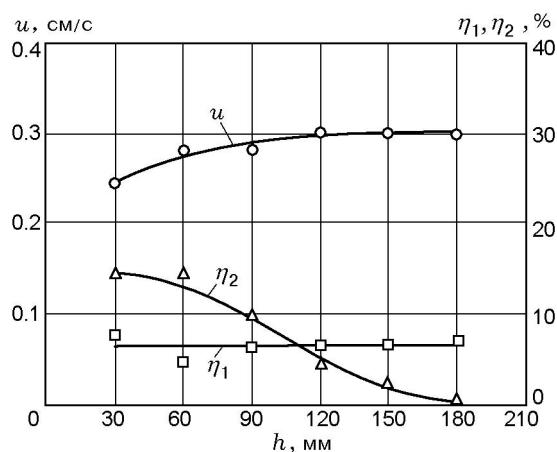


Рис. 3. Влияние высоты образца на скорость горения, относительную потерю массы при горении (η_1) и относительную массу металлического слоя (η_2):

исходная смесь — $\text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al} : \text{C} = 0.165 : 0.548 : 0.241 : 0.046$; диаметр кварцевой трубки 15 мм

возможность образования «пробок». Так, при горении смеси в оболочках диаметром 25 мм и высотой 700 мм формируется только одна «пробка» на расстоянии 600 мм от верхнего края оболочек.

Формирование состава продуктов горения

Металлографический и рентгенофазовый анализы показали, что при горении смеси $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$ образуются металлическая и оксидная фазы. В литых образцах с фазоразделением, близким к расчетному, обе фазы разделены на два слоя. Металлический слой содержит бориды хрома (CrB_2 и CrB) и твердый раствор Al в Cr. Оксидная матрица представляет собой раствор Cr_2O_3 и V_2O_5 в Al_2O_3 . В образцах с фазоразделением, близким к нулю ($\eta_2 \rightarrow 0$), металлические сферические частицы распределены в матрице, т. е. образуется керметная структура. Размер частиц находится в интервале от 50 мкм до $0.5 \div 1.0$ мм. Состав металлических капель и оксидной матрицы аналогичен составу металлического и оксидного слоев в образцах с полным фазоразделением.

Аналогичные результаты получены при горении системы $\text{CrO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{C}$, где металлическая фаза содержит карбиды хрома (Cr_7C_3 и Cr_3C_2) и твердый раствор Al в Cr, а оксидная фаза — твердый раствор Cr_2O_3 в Al_2O_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе полученных экспериментальных результатов можно разработать качественную модель процесса. Рассмотрим стационарное распространение плоского фронта химического превращения по исходной смеси в кварцевой оболочке (рис. 4). Во фронте горения протекают высокоэкзотермические превращения и достигается температура, превышающая температуру плавления всех исходных компонентов (за исключением углерода) и конечных продуктов (металлических и оксидных). За фронтом горения температура падает вследствие теплопотерь из волны горения. Градиент температуры в поле гравитации приводит к возникновению конвективного движения расплава над фронтом горения и понижению температуры горения. Впервые влияние конвективного движения среды на скорость горения было рассмотрено в модели горения ле-

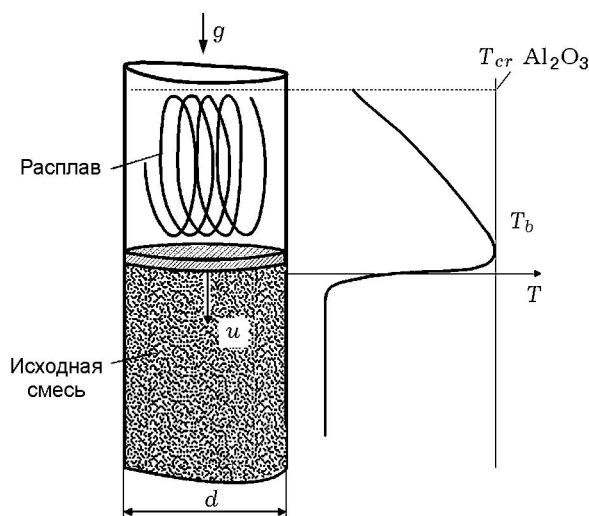


Рис. 4. Качественное распределение температуры по столбу жидких продуктов синтеза в условиях конвективного движения расплава

тухих взрывчатых веществ в поле массовых сил [8].

Проведем анализ зависимости линейной скорости горения u от диаметра реакционного объема d , полагая, что для изученных систем сохраняется классическая структура связи скорости с температурой горения T_b и коэффициентом температуропроводности χ [9]:

$$u^2 \sim \chi \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right). \quad (1)$$

Для конвективного движения расплава оценку эффективного коэффициента температуропроводности можно записать в виде

$$\chi \sim \Delta v, \quad (2)$$

где Δ — масштабный фактор, v — скорость конвективного движения. Для рассматриваемого случая $\Delta \sim d$. С ростом диаметра образца d скорость конвективного движения возрастает [10] и, следовательно, увеличивается χ .

При наличии теплотерь максимальную температуру в волне горения цилиндрического образца можно записать в виде

$$T_b = T_0 + Q/c - 4qh/d\rho c \quad (3)$$

или

$$T_b = T_a - F(d),$$

где h — высота цилиндра, $T_a = T_0 + Q/c$ — адиабатическая температура горения, $F(d) =$

$4q/d\rho c$ — охлаждение расплава, обусловленное теплотерями из волны горения, T_0 — начальная температура смеси, Q — тепловой эффект реакции, c — удельная теплоемкость, q — удельный тепловой поток из реакционной зоны к стенкам реакционной оболочки, ρ — плотность расплава.

В условиях конвекции в расплаве величина его охлаждения $F(d)$ и, следовательно, температуры горения T_b являются функциями скорости конвективного движения, которая в свою очередь является функцией диаметра реакционной оболочки. В предельном случае высокой скорости конвективного теплопереноса скорость охлаждения лимитируется тепловым сопротивлением стенки реакционной оболочки. На величину $F(d)$ заметно могут влиять величины ρ и c , которые зависят от соотношения объемов газа и конденсированной фазы в расплаве, вязкости многофазного расплава, определяющей скорость выхода газовых пузырьков, и т. д. Исходя из анализа, можно предположить неоднозначное поведение температуры и скорости горения с ростом диаметра реакционного объема. В рамках предложенной качественной модели при условиях, соответствующих проведенным экспериментам, сложное многофакторное влияние параметров приводит к падению температуры и скорости горения с ростом диаметра реакционного объема. Следует отметить, что при проведении экспериментов в реакторах под давлением газа скорость горения плавящихся смесей термитного типа возрастала при увеличении диаметра реакционного объема [11, 12].

При анализе результатов по фазоразделению установлено, что влияние диаметра реакционного объема на относительную массу металлического слоя традиционное. Механизм и математическая модель этого процесса рассмотрены в публикациях [13, 14].

Новым экспериментальным результатом является формирование «пробок» в длинномерных ($h \gg d$) оболочках. Визуальные наблюдения и видеосъемка показали, что образованию «пробки» предшествует нарастание столба жидкофазных продуктов над фронтом горения. Образование «пробок», очевидно, связано с охлаждением столба расплава при движении его за фронтом горения за счет теплотерь и наличия градиента температур по длине столба жидких конечных продуктов синтеза. Качественное распределение температуры по стол-

бу жидких продуктов горения представлено на рис. 4. При уменьшении температуры ниже значения T_{cr} происходит кристаллизация наиболее тугоплавкой фазы (оксида металла восстановителя) верхней части расплава. В результате этого формируется «пробка». «Пробки» препятствуют полному переходу металлической фазы в металлический слой. Затем по мере распространения фронта жидкие продукты отрываются от закристаллизовавшейся «пробки». Если формируется сплошная «пробка» без отверстий в ней, выделение газов за фронтом горения приводит к избыточному давлению в полости и, когда давление превышает предел прочности кварцевой формы, происходит разрыв ее стенки.

Из равенства времени движения фронта горения между «пробками» (t_1) и времени охлаждения расплава до температуры кристаллизации (t_2) можно оценить температуропроводность оксидного расплава: $t_1 \approx h_1/u$, $t_2 \approx r^2/\chi$, где r — радиус кварцевой оболочки. Раскрывая равенство, получаем

$$\chi \sim (u/h_1)r^2.$$

При $u = 0.5$ см/с, $h_1 = 10$ см и $r = 0.5$ см имеем $\chi \approx 10^{-2}$ см²/с. Из литературы известно, что для расплава Al_2O_3 $\chi = 0.5 \cdot 10^{-2}$ см²/с, [15], т. е. наблюдается неплохое качественное совпадение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние масштабного фактора на горение и фазоразделение в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза литых тугоплавких соединений хрома.

Экспериментально показано, что для исследуемых систем при атмосферном давлении увеличение диаметра образца приводит к снижению скорости горения. В рамках предложенной качественной модели процесса это объясняется сильным многофакторным влиянием конвективного движения расплава продуктов горения над фронтом горения.

В длинномерных реакционных образцах ($h \gg d$) выявлено вырождение фазоразделения металлической и оксидной фаз продуктов синтеза: происходит периодическое образование «пробок» из кристаллизующихся продуктов горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филоненко А. К., Бунин В. А., Вершинников В. И. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов // Хим. физика. — 1982. — Т. 1, № 2. — С. 260–264.
2. Сеплярский Б. С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.
3. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г. Роль конвективного теплопереноса в процессах «безгазового» горения (на примере горения системы Ti + C) // Докл. АН. — 2004. — Т. 399, № 1. — С. 72–76.
4. Пономарев М. А., Щербаков В. А., Штейнберг А. С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан — бор // Докл. АН СССР. — 1995. — Т. 340, № 5. — С. 642–645.
5. Силяков С. Л., Юхвид В. И. Закономерности синтеза литого диборида хрома при атмосферном давлении на воздухе. — Черногоровка, 1986. — (Препр. / АН СССР. ОИХФ).
6. Горшков В. А., Юхвид В. И., Кустова Л. В., Боровинская И. П. Влияние массы смеси на закономерности СВС литого карбида хрома, его свойства и технологические характеристики. — Черногоровка, 1988. — (Препр. / АН СССР. ОИХФ).
7. Санин В. Н. Влияние массовых сил на автоволновые процессы и создание центробежных СВС-технологий: дис. ... д-ра техн. наук. — Черногоровка, 2007.
8. Штессель Э. А., Мержанов А. Г., Максимов Ю. М., Максимов Э. И. Влияние естественной конвекции на горение летучих взрывчатых веществ в поле массовых сил // Физика горения и взрыва. — 1973. — Т. 9, № 6. — С. 855–862.
9. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения. — М.: Наука, 1980.
10. Лыков А. В. Теплоперенос: справочник. — М.: Энергия, 1972.
11. Юхвид В. И., Баграмян А. Р., Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза литого карбида хрома. — Черногоровка, 1979. — (Препр. / АН СССР. ОИХФ).
12. Юхвид В. И., Постников В. Ю., Вишнякова Г. А., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. СВС литых твердых сплавов на основе карбида вольфрама. — Черногоровка, 1984. — (Препр. / АН СССР. ОИХФ). Юхвид В. И. Динамическое взаимодействие высокотемпературного многофазного расплава с металлической основой // Изв. АН СССР. Металлы. — 1988. — № 6.

13. Юхвид В. И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // Изв. АН СССР. Металлы. — 1980. — № 6. — С. 61–64.
14. Маурах М. А., Митин Б. С. Жидкие тугоплавкие окислы. — М.: Металлургия, 1979.

Поступила в редакцию 5/VIII 2010 г.
