

ОСОБЕННОСТИ КАПИЛЛЯРНОГО МАССОПЕРЕНОСА В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

В. А. Андреев, Е. А. Левашов, В. М. Мальцев,
Н. Н. Хавский

(Москва)

Системы типа тугоплавкий окислитель — металл-горючее находят широкое применение в ряде задач технологического горения [1]. Взаимодействие реагентов в таких системах осуществляется через стадию капиллярного растекания [2, 3]. Добавление третьего компонента (более легкоплавкого) в систему приводит к изменениям в процессе растекания металла-реагента, что может влиять на кинетику взаимодействия.

Рассмотрим процессы, происходящие в зоне прогрева в системе, содержащей тугоплавкий окислитель, металл-горючее и легкоплавкий инертный компонент.

Предположим, что первоначально твердые частицы горючего (размером R_1) и инертного металла (R_3) равномерно распределены среди частиц неплавящегося в ходе реакции мелкодисперсного реагента. По аналогии с [2] представим исследуемую смесь в виде совокупности элементарных ячеек, в каждой из которых находится одна частица горючего, окруженная частицами окислителя и инертного металла.

Размер элементарной ячейки R_2 можно определить, исходя из числа частиц горючего в единице объема:

$$R_2 = R_1 \left[\frac{\rho_1}{\rho_k (1 - \Pi) \varphi_1} \right]^{1/3}, \quad (1)$$

где ρ_1 — плотность горючего; ρ_k — плотность компактного беспористого трехкомпонентного материала; φ_1 — массовая доля горючего в смеси; Π — относительная пористость. Число частиц легкоплавкого компонента в одной элементарной ячейке можно определить, зная R_2 :

$$N_3 = (R_1/R_2)^3 \cdot \varphi_3/\varphi_1 \cdot \rho_1/\rho_3 \quad (2)$$

(φ_3 , ρ_3 — массовая доля и плотность инертного металла).

Рассмотрим случай, когда температуры плавления горючего и инертного металла близки, т. е. когда расстояние между точками плавления горючего и металла в зоне прогрева много меньше характерного размера элементарной ячейки. Кроме того, допустим, что время существования элементарной ячейки в зоне прогрева $t_{пр}$ больше характерного времени заполнения всех капилляров ячейки. Последнее условие в большинстве случаев реализуется [2].

При почти одновременном плавлении обоих металлов растекание инертного металла может препятствовать полному растеканию металла-реагента. Такой режим можно характеризовать как режим конкурентного заполнения реакционной поверхности элементарной ячейки. Очевидно, что он осуществляется при такой пористости, когда свободный объем пор в элементарной ячейке не больше суммарного объема растекающихся частиц металлов. С учетом (1) и (2) получим, что конкурентное заполнение происходит в системах, где

$$\Pi \leq \frac{1 + \varphi_0/\rho_0}{1 + \varphi_0/\rho_0 + \varphi_3\rho_3/\rho_k}, \quad (3)$$

$$\varphi_0 = \varphi_1/\varphi_3, \quad \rho_0 = \rho_1/\rho_3.$$

Как показывает оценка для типичных систем [1, 2], характерное время капиллярного растекания много больше постоянной $\frac{\rho r_0^2}{8\mu}$ (μ , ρ — динамическая вязкость и плотность расплава, r_0 — эффективный радиус

пор), поэтому основное сопротивление растеканию обусловлено вязкостью [4]. В предположении цилиндричности капилляров

$$r_3 = \frac{2\Pi^0}{S_{\Pi}} = \frac{2}{S_{\Pi} \rho_{\text{отн}}} \left(\frac{1}{\rho_{\text{отн}}} - 1 \right), \quad (4)$$

где S_{Π} — удельная поверхность смеси; $\rho_{\text{отн}}$ — относительная плотность смеси; Π^0 — абсолютная пористость, $\text{см}^3/\text{г}$. Для каждого компонента i смеси из предположения сферичности частиц r_i

$$(S_{\Pi})_i = 3(\rho_i r_i)^{-1}. \quad (5)$$

В целом для системы

$$S_{\Pi} = \sum_{i=1}^n (S_{\Pi})_i \varphi_i. \quad (6)$$

Следовательно, движение расплавов по капиллярам можно считать пуазейлевским течением [5]. Тогда уравнение движения расплава по капилляру описывается уравнением

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\sigma r_3 \cos \theta}{4\mu l}. \quad (7)$$

Здесь l — расстояние, пройденное расплавом в капилляре за время t ; σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела жидкость — газ; θ — краевой угол смачивания.

Из (7) получим глубину капиллярного растекания для каждого компонента за время t с момента достижения температуры в элементарной ячейке, равной температуре плавления. С учетом характерного времени изотермического прогрева сферической частицы $(t_{\text{пр}})_i = R_i^2/\kappa_i$ (κ_i — коэффициент температуропроводности), под которым понимается нагрев при постоянной температуре на ее поверхности, получим

$$l_1 = 2a_1(\sqrt{t} - \sqrt{t_{\text{пр}1}}), \quad l_3 = 2a_3(\sqrt{t} - \sqrt{t_{\text{пр}3}}), \quad a = (\sigma r_3 \cos \theta / 8\mu)^{1/2}.$$

Следовательно, между l_1 и l_3 существует связь

$$\frac{l_1}{2a_1} + \frac{R_1}{\sqrt{\kappa_1}} = \frac{l_3}{2a_3} + \frac{R_3}{\sqrt{\kappa_3}}. \quad (8)$$

При частичном растекании расплавленных частиц металла в элементарной ячейке все капилляры оказываются заполненными. Из закона сохранения массы и с учетом (8) можно записать систему уравнений

$$\begin{aligned} l_1/2a_1 + R_1/\sqrt{\kappa_1} &= l_3/2a_3 + R_3/\sqrt{\kappa_3}, \\ 4/3\pi R_1^3 - \pi r_3^2 l_1 N_1^b &= V_{\text{ост}1}, \\ 4/3\pi R_3^3 N_3 - \pi r_3^2 l_3 N_3^b &= V_{\text{ост}3}, \\ \pi r_3^2 (l_1 N_1^b + l_3 N_3^b N_3) &= 4/3\pi R_3^3 \Pi, \end{aligned} \quad (9)$$

где $N_{1,3}^b = \frac{4\pi R_{1,3}^2}{r_3^2}$ — число выходов капилляров на частицу соответственно реагента и инерта; $V_{\text{ост}1,3}$ — часть объема частиц горючего и инертного металла, оставшаяся нерастекшейся, соответственно.

Введем обозначения: $R_0 = R_1/R_3$, $a_0 = a_1/a_3$. Из решения системы (9) можно найти R_0^* , разделяющее чисто термодинамическое влияние инертной добавки (когда $V_{\text{ост}} = 0$) и совокупное действие инертного металла на термодинамику и кинетику процесса:

$$R_0^* = \frac{\frac{a_0 \varphi_0}{\rho_0} \left[\frac{\Pi}{z_1} - 1 \right] + \frac{6a_1 \Pi}{\sqrt{\kappa_3}}}{1 + \frac{6a_1 \Pi}{\sqrt{\kappa_1}}}, \quad (10)$$

где $z_1 = \frac{\rho_k \Phi_1 (1 - \Pi)}{\rho_1}$ — объемная доля горючего в смеси. Понятно, что когда $\Pi/z_1 < 1$, режим конкурентного заполнения реализуется при любом соотношении размеров частиц горючего и инертного металла. Отметим, что в случае крупных частиц инертного металла, когда $\frac{R_3^2}{\kappa_3} > t_{пр}$, заполнение протекает не в конкурентном режиме ($t_{пр} - \frac{\kappa}{u_r^2} \ln \frac{T_r - T_0}{T_{пл} - T_0}$, κ — температуропроводность исходной смеси, u_r — скорость горения).

Макроскопически конкурентный режим заполнения должен проявляться в зависимости скорости горения от параметров, характеризующих растекание металлических компонентов, даже в диффузионном режиме. Скорость распространения волны горения в рассматриваемой системе определяется глубиной превращения во фронте, которая, в свою очередь, пропорциональна площади реакционной поверхности, занятой металлом-реагентом. Поэтому в качестве параметра, пропорционального глубине превращения во фронте, выберем η , равную отношению объема металла-реагента, затекшего в капилляры, к суммарному объему капилляров ячейки

$$\eta = \frac{V_1^k}{V_2^l} = \frac{4/3\pi R_1^3 - V_{ост1}}{4/3\pi R_3^3 \Pi} \quad (11)$$

Из (9) и (11) получим

$$\eta = \frac{1 - 6a_1 z_1 \left(\frac{\rho_0 R_0}{a_0 \Phi_0} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{\kappa_1}} + \frac{1}{\sqrt{\kappa_3 R_0}} \right)}{1 + \frac{\rho_0 R_0}{a_0 \Phi_0}} \quad (12)$$

Для оценки влияния η на температуру горения запишем T_r как функцию от η следующим образом:

$$T_r(\eta) = T_0 + \eta \frac{Q}{C} - \frac{Q_0}{C} [\lambda + \bar{C}_3 (T_{плз} - T_0)]. \quad (13)$$

Здесь T_0 — начальная температура смеси; Q — тепловой эффект взаимодействия реагентов; C — средняя теплоемкость продукта; C_3 — средняя теплоемкость инертного металла; λ — теплота плавления инертного металла. Соответственно скорость горения $u_r^2 \sim T_r^2(\eta) \exp\left(-\frac{E}{RT_r(\eta)}\right)$ [6] будет зависеть от величины η (E — энергия активации, R — газовая постоянная).

Для экспериментальной проверки полученных теоретических результатов исследовано горение смеси $Ti + C + Ni$, где Ti (ПТМ, $R_1 \approx 5 \cdot 10^{-3}$ м) и C (сажа ПМ-805э) находились в стехиометрическом соотношении, а массовое содержание инертного металла (никеля) варьировалось от 5 до 50%. Инертность никеля с термодинамической точки зрения обусловлена большим сродством титана с углеродом, чем с никелем, и никеля с углеродом, что делает ведущей реакцией этой системы взаимодействие титана с углеродом. Рентгеноструктурный анализ показывает, что в конечных продуктах отсутствуют какие-либо химические соединения никеля с титаном и углеродом.

Расчетные и экспериментальные параметры систем приведены в таблице ($\Pi = 0,37 < \Pi^*$). Исходные теплофизические и гидродинамические данные взяты из [7—9]. Из сопоставления приведенных данных следует, что между η и степенью превращения конечных продуктов $\alpha_{экс}$ по карбиду титана существует линейная корреляция (рис. 1).

В системах 4 и 8 горение может протекать не в конкурентном режиме, так как крупные частицы Ni , согласно проведенной оценке, не

Система	R_3 , см	φ_0	$R_0^{\text{расч}}$	z_1	z_3	$\eta^{\text{расч}}$	$\alpha_{\text{экс}}$	u_{Γ} , см/с	$T_{\Gamma}(\eta)$, К	$t_{\text{пр3}}$, с	$t_{\text{пр}}^*$, 10^3 , с
1	—	—	—	0,40	0	1,0	0,9	2,5	3290	—	—
2	$5 \cdot 10^{-4}$	15,2	Любое	0,39	0,01	0,54	0,81	2,2	1900	$1,2 \cdot 10^{-6}$	1,5
3	10^{-3}	7,2	»	0,38	0,03	0,50	0,78	1,7	1750	$5,0 \cdot 10^{-6}$	2,4
4	$3 \cdot 10^{-2}$	7,2	»	0,38	0,03	0,97	0,80	2,2	2980	$4,4 \cdot 10^{-3}$	1,4
5	$3 \cdot 10^{-3}$	3,2	0,50	0,36	0,06	0,61	0,78	1,6	2000	$5,0 \cdot 10^{-5}$	2,6
6	$5 \cdot 10^{-3}$	3,2	0,50	0,36	0,06	0,70	0,78	1,7	2200	$1,2 \cdot 10^{-4}$	2,3
7	$8 \cdot 10^{-3}$	3,2	0,50	0,36	0,06	0,77	0,79	1,8	2400	$3,2 \cdot 10^{-4}$	1,9
8	$3 \cdot 10^{-2}$	3,2	0,50	0,36	0,06	0,97	0,80	1,9	2700	$4,5 \cdot 10^{-3}$	1,8
9	$6 \cdot 10^{-3}$	1,87	0,60	0,34	0,10	0,58	0,78	1,3	1700	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,7
10	$7 \cdot 10^{-3}$	1,2	0,65	0,31	0,13	0,50	0,77	1,1	1400	$3,2 \cdot 10^{-4}$	4,8
11	$7 \cdot 10^{-3}$	0,8	0,70	0,28	0,18	0,38	0,77	0,9	1050	$5,0 \cdot 10^{-4}$	6,7

Примечание. $R_0^{\text{расч}}$ соответствует режиму конкурентного заполнения. При расчете $t_{\text{пр}}$ коэффициент температуропроводности исходной шихты 10^{-2} см²/с.

успевают расплавиться. Однако известное приближение в оценках и близость величин $t_{\text{пр3}}$ и $t_{\text{пр}}$, а также удовлетворительная корреляция точек 4, 8 с основной зависимостью, по-видимому, указывают на то, что режим горения этих составов граничит с режимом конкурентного заполнения.

На рис. 2 зависимость скорости горения от $T_{\Gamma}(\eta)$ построена в аррениусовских координатах. Спрямление этой зависимости показывает, что в согласии с (13) величина η влияет на скорость взаимодействия в ведущей зоне волны горения. В точке 2, не укладывающейся на прямую, началу реакционного взаимодействия, по-видимому, предшествует смешение расплавов Ti и Ni.

Рассмотрим предельные случаи соотношения дисперсностей двух металлов: относительно малые ($R_0 \sim 10^{-1}$) и относительно большие ($R_0 \approx 10$) частицы металла-реагента. При $R_0 \approx 10^{-1}$ выражение (12) преобразуется с учетом малости параметра $\rho_0 R_0 / a_0 \varphi_0$ к виду

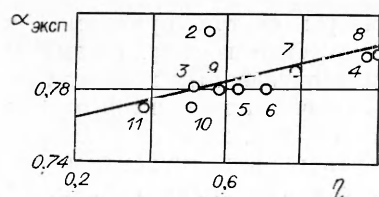
$$\eta = 1 - 6a_3 \cdot z_3 / \sqrt{\chi_3}. \quad (14)$$

Следовательно, в случае относительно крупных частиц никеля величина $\eta \approx 1$ (z_3 мало, см. таблицу) и слабо зависит только от свойств и содержания никеля.

Пусть $R_0 \sim 10$. Пренебрегая малым слагаемым $1/\sqrt{\chi_3} R_3$ по сравнению с $1/\sqrt{\chi_1}$, запишем (12) в виде

$$\eta = \frac{1 - 6a_1 z_1 \frac{\rho_0 R_0}{a_0 \varphi_0} \frac{1}{\sqrt{\chi_1}}}{1 + \frac{\rho_0 R_0}{a_0 \varphi_0}}. \quad (15)$$

Из данных таблицы следует, что при $R_0 > 1$ параметр $\rho_0 R_0 / a_0 \varphi_0$ изменяется слабо. Следовательно, η определяется главным образом свойствами реагирующего компонента (титана).



Полученные результаты показывают, что воздействие, ускоряющее процесс капиллярного растекания инертной добавки в зоне прогрева, должно привести к

Рис. 1. Зависимость степени превращения конечных продуктов $\alpha_{\text{экс}}$ от η . Нумерация точек соответствует таблице.

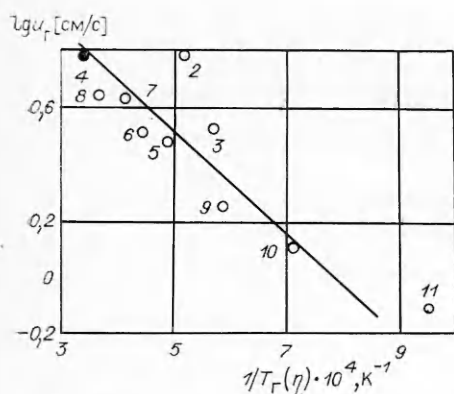


Рис. 2. Зависимость u_g от $T_g(\eta)$.

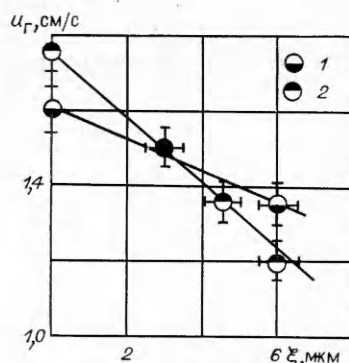


Рис. 3. Зависимость $u_g(\xi)$ состава с 20% Ni при дисперсности частиц Ni < 20 (1) и 63 ÷ 100 мкм (2).

снижению u_g , поскольку уменьшается η . Таким воздействием могут быть, например, ультразвуковые колебания. Ультразвуковое поле улучшает смачивание, в результате уменьшается краевой угол θ . Этот эффект тем значительнее, чем больше θ в отсутствие поля [10, 11].

В конкретном случае доля пары Ti — C $\theta \approx 0$, а для Ni — C $\theta \approx 60^\circ$. Поэтому для крупных частиц Ni в соответствии с (14) можно ожидать заметного эффекта снижения скорости горения в ультразвуковом поле. Напротив, в случае относительно мелких частиц Ni, согласно (15), η определяется преимущественно свойствами Ti, а эффект снижения u_g должен быть меньше.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости скорости горения от амплитуды ультразвуковых колебаний (ξ) при $\varphi_3 = 0,2$, $\Pi = 0,37$. Видно, что в рассматриваемом диапазоне параметров u_g линейно уменьшается с ростом ξ . Причем в случае относительно крупных частиц никеля эффект уменьшения u_g больше.

Таким образом, соотношение скоростей капиллярного растекания горючего и инертного металла может определять скорость и полноту взаимодействия реагентов. Это соотношение характеризуется параметром η , который зависит, в частности, от характерных размеров частиц горючего и инертного компонента R_0 . Интенсификация капиллярного растекания инертного металла в ультразвуковом поле приводит к снижению скорости горения многокомпонентных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Теория и практика горения. СВС-процесс. Препринт.—Черноголовка, 1980.
2. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
3. Шкиро В. М., Боровинская И. П. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
4. Порхаев А. П. Коллоидный журнал, 1949, 11, 5, 346.
5. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика.—М.: Физматгиз, 1959.
6. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
7. Найдич Ю. В. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.—Нальчик, 1965.
8. Ниженко В. И., Флока Л. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник.—М.: Металлургия, 1981.
9. Самсонов Г. В. Свойства элементов. Справочник. Ч. 1. Физические свойства.—М.: Металлургия, 1976.
10. Антонова Е. А., Семенов С. А. Тр. 9-го Всесоюз. совещ. по жаростойким покрытиям.—Л., 1981.
11. Прохоренко П. П., Дежкунов Н. В., Коновалов Г. Е. Ультразвуковой капиллярный эффект.—Минск: Наука и техника, 1981.

Поступила в редакцию 27/II 1986,
после доработки — 1/XII 1986