

Т а б л и ц а 2

$\Delta$ , мм	$w_{II}/w_0$		
	$\varphi = -45^\circ$	$\varphi = 0$	$\varphi = +45^\circ$
3	1,6	2,6	1,4
4	1,4	3,0	1,5
5	1,3	3,4	1,2
6	1,5	3,6	1,2
8	1,5	4,0	1,4

$w_{II}$  повышается с ростом  $\varphi$  в 2—3 раза медленнее, чем обычного пламени:

$\Delta$ , мм	3	4	5	6	8
$(w_0)_{+45}/(w_0)_0$	8,0	8,0	9,1	9,1	10,0
$(w_0)_{+45}/(w_{II})_0$	4,2	4,0	3,1	3,3	3,5

В целом, в интервале  $\varphi = -45^\circ \div +45^\circ$  степень увеличения  $w_{+45}/w_{-45}$  для потолочного пламени примерно такая же, как и для обычного пламени.

Отношение  $w_{+90}/w_{-90}$  характеризует максимальное изменение скорости пламени за счет ориентации образца. В данной работе получено:  $\Delta = 2,5, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0$  и  $8,0$  мм,  $w_{+90}/w_{-90} = 20, 24, 26, 30, 25$  и  $27$ . Отметим, что в [2] для термически толстых образцов ( $\Delta = 25$  мм)  $w_{+90}/w_{-90} = 15 \div 17$ .

Остановимся теперь на зависимости  $w(\Delta)$ . В [3] показано, что при горении образца на подложке скорость пламени по мере уменьшения толщины образца сначала остается постоянной, а затем начинает снижаться (из-за роста теплопотерь в подложку) и затухает при некотором  $\Delta = \Delta_{кр}$ . Аналогичная зависимость получена и в данной работе (см. табл. 1). Величина  $\Delta_{кр}$  для потолочных пламен несколько меньше, чем для обычных. Так, при  $\varphi = -45^\circ$  для потолочных пламен  $\Delta_{кр} < 2$  мм, а для обычных пламен  $\Delta_{кр} = (\Delta_+ + \Delta_-)/2 = (3,0 + 2,5)/2 = 2,75$  мм (здесь  $\Delta_+$  — наименьшая толщина образца, при которой горение устойчиво,  $\Delta_-$  — наибольшая толщина, при которой оно затухает).

Таким образом, проведенные опыты показали, что скорость распространения пламени для потолочных пламен выше, а величина  $\Delta_{кр}$  несколько ниже, чем для обычных пламен. Это согласуется с исходным предположением о более значительном вкладе конвективной теплопередачи из зоны горения к свежему полимеру в случае потолочных пламен.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бахман Н. Н., Кодолов В. И., Ларионов К. Н. и др. Влияние ориентации образца твердого горючего на скорость распространения пламени вдоль его поверхности // ФГВ.— 1988.— 24, № 6.— С. 63.
2. Ito A., Kashiwagi T. // Combust. Flame.— 1988.— 71, N 2.— P. 189.
3. Алдабаев Л. Н., Бахман Н. Н., Кондраков Б. Н. и др. Критические условия горения и скорость распространения пламени вдоль плоских слоев ПММА // ФГВ.— 1981.— 17, № 2.— С. 82.

г. Москва

Поступила в редакцию 21/III 1991

УДК 536.46 + 541.128 ÷ 681.3

Б. М. Хусид, Б. Б. Хина, Е. А. Баштовая

#### ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЗАКАЛКЕ ВЕЩЕСТВА В ВОЛНЕ СВС

Выполнены оценки скоростного охлаждения для различных режимов теплоотвода от поверхности СВС-образца. На примере системы титан — углерод проведено численное исследование гашения фронта горения. Рассчитаны зависимости скорости охлаждения от температуры в различных зонах волны горения.

При СВС в ряде систем типа М — С, М — В и др. температура горения превышает температуру плавления одного из реагентов. При этом химическое взаимодействие, фазо- и структурообразование протекают преимущественно в жидкой фазе. Эта особенность широко используется при разработке различных технологий получения композиционных материалов на основе методов СВС [1]. Скорость охлаждения при таких технологиях невелика ( $v_0 \approx 10-100$  К/с), и условия формирования конечного продукта при кристаллизации из расплава близки к равновесным.

В последние годы развиваются исследования закалки из жидкого состояния (ЗЖС) металлов и сплавов, которую используют для получения материалов с микрокристаллической ( $v_0 \approx 10^4 \div 10^5$  К/с) и аморфной ( $v_0 \approx 10^5 \div 10^7$  К/с) структурой, обладающих высокими механическими, магнитными, антикоррозионными и другими свойствами [2]. В связи с этим представляет интерес осуществление быстрой закалки высокотемпературного состояния вещества в зонах реакции и догорания волны СВС. Предположительно реализация такого процесса предоставит возможность получить новые структуры и свойства продуктов СВС. Кроме этого, такие исследования позволяют изучить механизм взаимодействия компонентов при СВС гетерогенных систем. Подобная ситуация близка к выполненной в работе [3] закалке суспензии тугоплавких частиц в жидком металле для получения износостойкой композиции, содержащей твердые включения (карбиды, нитриды) в аморфной или микрокристаллической матрице.

Методы ЗЖС: расплющивание капли жидкого металла между схлопывающимися медными плитами, литье расплава на вращающийся барабан или прокатка его между двумя валками, спинингование расплава, распыление высокоскоростной газовой или жидкой струей, литье тонкой струи расплава в охлаждающую жидкость — обеспечивают скорость закалки  $v_0 \approx 10^4 \div 10^7$  К/с [2]. Однако для СВС-систем они неприемлемы, поскольку связаны с разрушением формы и структуры исходного материала.

При исследовании эволюции структуры и фазового состава в зонах прогрева, горения и догорания в волне СВС используют метод остановки фронта, который заключается в интенсивном теплоотводе от поверхности образца, помещенного в клиновидный вырез массивного медного блока [4]. При синтезе карбида титана время остывания от температуры горения (2200—2900 К) до точки плавления титана ( $T_{пл} = 1940$  К) составило по оценкам [4]  $\tau_0 \approx 0,1 \div 0,5$  с. За это время успевают частично пройти релаксационные процессы, искажающие высокотемпературный состав жидкой фазы и структуру вещества в зоне горения.

В связи с изложенным целью данной работы является оценка возможности и обоснование метода закалки СВС-образца без его разрушения и определение достигаемой при этом скорости охлаждения. Для этого оценим темп падения температуры при различных методах интенсивного теплоотвода.

### Оценка скоростей охлаждения

Быстрое охлаждение поверхности нагретого тела достигается при кондуктивном теплоотводе в материал с высокой теплопроводностью (например, медь) либо при использовании жидкого теплоносителя в режиме интенсивного испарения или конвективного теплообмена.

**Кондуктивный теплоотвод.** Оценим максимальную скорость закалки при теплоотводе от СВС-образца в массивную медную шину. Идеальный тепловой контакт можно обеспечить нанесением тонкой пленки легкоплавкого высококипящего металла, например, индия ( $T_{пл} = 156$  °С,  $T_{кип} = 2060$  °С [5]). Время прогрева пленки индия толщиной  $l \sim 1$  мкм до точки плавления  $\tau \sim l^2/a \sim 10^{-3}$  с при теплопроводности  $a \approx 0,3$  см<sup>2</sup>/с [5] достаточно мало. Данный процесс описывается в рамках

сопряженной задачи теплообмена для двух контактирующих тел. Ее решение в частности приведено в [6]. Для двухстороннего охлаждения плоского образца полутолщиной  $l$  относительное падение температуры в центре  $\Theta = (T_k - T_c)/(T_r - T_c)$ , где  $T_r$ ,  $T_c$ ,  $T_k$  — соответственно температура горения, охлаждающей среды и конечная температура, определяется по формуле

$$\Theta = 1 - \frac{2}{K_e + 1} \sum_{n=1}^{\infty} (-h)^{n-1} \operatorname{erfc} \frac{(2n-1)l}{2\sqrt{a_1\tau}}. \quad (1)$$

Здесь  $h = (1 - K_e)/(1 + K_e)$ ,  $K_e = e_1/e_2$ ,  $e_i = (\lambda_i C_i \rho_i)^{1/2}$  — тепловая активность, индексы  $i = 1, 2$  относятся соответственно к образцу и к веществу-охладителю (для меди  $e_2 = 36,4$  кДж/(м<sup>2</sup> · К · с<sup>1/2</sup>) [5]).

Для качественных оценок рассмотрим образование TiC при СВС смеси Ti + C. Параметры этой волны ( $T_r = 2500-3000$  °С) типичны для большинства СВС-процессов в системах М — С, М — В. Скорость охлаждения до  $T_k = 500$  °С, когда реакции и фазовые превращения в системе Ti — С завершаются, должна составлять не менее  $v_0 \approx 10^4$  К/с. Это соответствует скорости ЗЖС при получении микрокристаллической структуры сплавов (а в ряде систем — и аморфной) [2]. Тогда время охлаждения  $\tau_0 = (T_r - T_k)/v_0 \sim 0,1$  с, а относительное снижение температуры  $\Theta_0 = 0,16 \div 0,20$ . Для карбида титана с теплофизическими характеристиками  $\lambda = 30$  Вт/(м · К),  $c_p = 58,6$  Дж/(моль · К),  $\rho = 4,93$  г/см<sup>3</sup> [7] в середине пластины размером  $l = 2$  мм за время 0,1 с формула (1) дает  $\Theta \approx 0,8$ . Темп падения температуры при этом  $\sim 10^3$  К/с.

Следовательно, кондуктивный теплоотвод при идеальном контакте не обеспечивает скорости закалки выше  $10^3$  К/с.

**Капельно-жидкое испарение.** Охлаждение при испарении жидкости на поверхности образца соответствует граничным условиям второго рода — постоянству теплового потока. Для двухстороннего охлаждения пластины полутолщиной  $l$  относительное снижение температуры в центре определяется соотношением [6]

$$\Theta = 1 - \operatorname{Ki} \left( \operatorname{Fo} - \frac{1}{6} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2}{i_n^2} \exp(-\mu_n^2 \operatorname{Fo}), \quad (2)$$

где  $\mu_n$  — характеристические числа;  $\operatorname{Ki} = ql/[\lambda(T_r - T_c)]$ ,  $q$  — тепловой поток на поверхности,  $\operatorname{Fo} = a\tau_0/l^2$ . Величина  $\Theta_0 = 0,16 \div 0,20$  в середине пластины при  $l = 2$  мм достигается при весьма значительной величине  $q \approx 10$  кВт/см<sup>2</sup>. Такой тепловой поток может обеспечить режим капельно-жидкого испарения легкоплавкого металла (для Na  $T_{пл} = 98$  °С,  $T_{кип} = 882$  °С, теплота испарения  $\Delta H_u = 99$  кДж/моль при  $T_{кип}$ , для К  $T_{пл} = 63$  °С,  $T_{кип} = 779$  °С,  $\Delta H_u = 79$  кДж/моль при  $T_{кип}$  [8, 9]), сплавов систем Bi—Pb—Sn, Bi—Pb—Sn—Cd ( $T_{пл} = 68 \div 140$  °С), либо криогенного теплоносителя.

Выполним оценки для натрия, обладающего сравнительно с калием меньшей химической активностью, более высокой теплопроводностью  $\lambda = 52$  Вт/(м · К) при  $T = 827$  °С [8, 10] и большими теплотой испарения при  $T_{кип}$  и критической температурой:  $T_{кр} = 2230$  °С,  $p_{кр} = 25$  МПа [8, 10]. Из криогенных жидкостей рассмотрим аргон:  $T_{кр} = -122$  °С,  $p_{кр} = 4,8$  МПа,  $T_{кип} = -185,9$  °С,  $\Delta H_u = 2,6$  кДж/моль при  $T = -128$  °С [11]. В предельном случае испарения в вакуум при непрерывной подаче охладителя массовую скорость испарения можно оценить по формуле Герца — Кнудсена  $w = p/(2\pi RT/\mu)^{1/2}$ . Она составляет 6,3 г/(см<sup>2</sup> · с) для натрия при  $T_{кип}$  и  $w \approx 1000$  г/(см<sup>2</sup> · с) для аргона при  $T = -128$  °С. Тогда тепловой поток за счет испарения теплоносителя достигает 27 кВт/см<sup>2</sup> для натрия и 70 кВт/см<sup>2</sup> для аргона, что превышает требуемое значение  $q_0 \approx 10$  кВт/см<sup>2</sup>.

Для одностороннего охлаждения плоского образца TiC толщиной  $l = 2$  мм от  $T_r = 3000$  °С до точки кипения натрия (779 °С) с единицы

поверхности нужно отвести  $\Delta H = \int_{1052} c_p(T) dT \cdot l$   $\rho_{\text{тис}} = 1,8$  кДж/см<sup>2</sup>.

При этом испарится ~0,5 г натрия при  $T = T_{\text{кип}}$  либо 30 г аргона при  $T = -128$  °С. Время испарения составит 0,1 с для натрия и ~0,05 с для жидкого аргона, т. е. не лимитирует процесс охлаждения.

Считая, что минимальный диаметр капле при распылении жидкого теплоносителя  $d \sim 0,1$  мм, получим время прогрева пленки  $\tau \sim d^2/a = 2 \cdot 10^{-4}$  с для натрия при  $a = 0,5$  см<sup>2</sup>/с. Для оценок взяты  $\rho = 0,754$  г/см<sup>3</sup>,  $c_p = 29$  Дж/(моль · К) при  $T = 800$  °С [8—11]. Расчетное значение времени прогрева всей массы натрия ~0,01 с достаточно мало. Для аргона выбраны параметры на линии насыщения при 140 К:  $\lambda = 0,07$  Вт/(м · К),  $c_p = 1,6$  кДж/(кг · К),  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup> [11]. При этом время прогрева испаряемой массы аргона ~1 с значительно больше требуемого времени охлаждения образца, т. е. скорость закалки  $\geq 10^4$  К/с недостижима. Испарение жидкого натрия обеспечивает  $v_0 \approx 10^4$  К/с, однако реализация режима капельно-жидкого испарения технически сложна из-за необходимости быстрого диспергирования теплоносителя и отвода большого количества паров: при температуре кипения объем пара  $V = mRT/(P_0) \approx 10^3$  см<sup>3</sup> на 1 см<sup>2</sup> поверхности образца.

В связи с этим целесообразно использовать конвективный режим охлаждения в потоке жидкого теплоносителя, динамический напор которого обеспечивает срыв паровой прослойки:  $\rho u^2 \geq p_n$ , где  $p_n$  — давление насыщенного пара. Для потока натрия  $u \approx 12$  м/с при  $T_{\text{кип}}$ ,  $u \approx 40$  м/с для 1200 °С. В случае жидкого аргона  $u \approx 100$  м/с при  $T = T_{\text{кр}}$ .

**Конвективный режим** теплообмена соответствует граничным условиям третьего рода на поверхности образца. По приведенным в [6] номограммам, связывающим  $Bi = \alpha l/\lambda$  и  $Fo = a\tau_0/l^2$ , при  $\tau_0 \sim 0,1$  с и характерной толщине образца  $l = 2$  мм относительное снижение температуры  $\Theta = 0,16 \div 0,20$  достигается при коэффициенте теплообмена  $\alpha \sim 10^4 \div 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup> · К). При продольном обтекании пластины длиной  $L$  турбулентным потоком жидкого натрия  $Nu = \alpha L/a = 0,4 Re^{0,65}$  [10]. Для обеспечения  $\alpha \sim 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup> · К) при  $T = 1200$  °С требуется значение  $Re = 1,3 \cdot 10^5$  и соответственно  $u_{\text{на}} = 120$  м/с. Эта величина превышает скорость, необходимую для срыва паровой прослойки. Для струи жидкого аргона  $Nu = 0,37 Re^{0,8} Pr^{0,43}$ , и значение  $\alpha \sim 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup> · К) достигается при скорости течения ~150 м/с при критической температуре, что также выше скорости срыва парового слоя. Аналогичные оценки для сплава Вуда (55 % Bi + 45 % Pb,  $T_{\text{пл}} = 123$  °С) при 700 °С показывают, что  $\alpha \sim 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup> · К) реализуется при  $u = 155$  м/с.

Несмотря на то, что рассмотренные среды обеспечивают необходимую скорость охлаждения, их использование в данных условиях технически весьма сложно. Это заставляет отдать предпочтение высокоскоростному потоку воды.

Без учета теплоты фазового перехода жидкость — пар коэффициент теплообмена в точке натекания водяной струи на преграду определяется из соотношения  $Nu = 1,5 Re^{0,5} Pr^{0,4}$ . Величина  $\alpha \geq 10^4$  Вт/(м<sup>2</sup> · К) для струи, истекающей из сопла диаметром 2 мм, достигается при  $u \geq 150$  м/с [12—14], что выше скорости, необходимой для срыва парового слоя. Реальное значение  $\alpha$  еще больше из-за испарения воды на охлаждаемой поверхности и уноса пара высокоскоростной струей.

### Численное исследование

**Постановка задачи.** Для количественного расчета полей температуры и степени превращения, определения скорости охлаждения на разных расстояниях от охлаждаемой поверхности и в различных зонах волны СВС рассмотрим задачу о гашении фронта горения. Изменение температуры и степени превращения описывается уравнениями тепловой теории горения конденсированных систем [1]. Образец поджигался нагретой

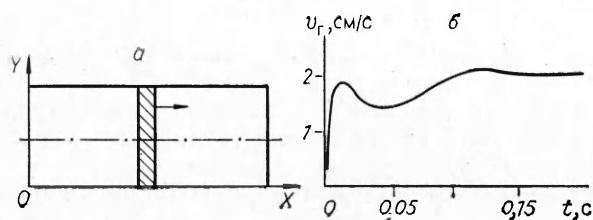


Рис. 1. Схема счетной области (а) и скорость горения без гашения (б).

той до температуры  $T_i \sim T_{ад}$  стенкой ( $X=0$ ) в течение времени  $t_i$ , где  $T_{ад} = T_0 + Q/c$  — адиабатическая температура горения;  $T_0$  — начальная температура;  $Q = -\Delta H^0$  — теплота реакции. После установления стационарного режима горения при  $t = t_s$  начинается охлаждение высокоскоростной струей воды, направленной по нормали к стороне  $Y=0$  (рис. 1, а). При небольшой ширине образца изменением условий охлаждения вдоль оси  $Z$  можно пренебречь и рассматривать двумерный образец длиной  $L$  и шириной  $W$ . Влияние кинетики гетерофазного взаимодействия на температурную зависимость скорости реакции будем описывать моделью первого порядка  $\varphi(\eta) = 1 - \eta$ , где  $\eta$  — степень превращения,  $0 \leq \eta \leq 1$ . В безразмерных переменных  $\Theta = (T - T_0)/\Delta T_0$ ,  $\tau = t/t_0$ ,  $x = X/x_0$ ,  $y = Y/y_0$  изменение во времени температуры и степени превращения описывается уравнениями

$$\bar{\rho} c \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = v_x \frac{\partial}{\partial x} \left( \bar{\lambda} \frac{\partial \Theta}{\partial x} \right) + v_y \frac{\partial}{\partial y} \left( \bar{\lambda} \frac{\partial \Theta}{\partial y} \right) + S \bar{\rho} \frac{\partial \eta}{\partial \tau}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = r(1 - \eta) \exp \frac{(\Theta - 1)\xi}{1 + (\Theta - 1)\xi\beta} \quad (4)$$

с начальными и граничными условиями

$$\Theta(x, y, 0) = 0, \quad \eta(x, y, 0) = 0;$$

$$x = 0: \Theta = \Theta_i = S/\bar{c} \text{ при } \tau \leq \tau_i, \quad \partial\Theta/\partial x = 0 \text{ при } \tau > \tau_i; \quad x = L/x_0: \partial\Theta/\partial x = 0; \quad (5)$$

$$y = 0: \partial\Theta/\partial y = 0 \text{ при } \tau \leq \tau_s, \quad \bar{\lambda} \partial\Theta/\partial y = \alpha(\Theta|_{y=0} - \Theta_c) \text{ при } \tau > \tau_s;$$

$$y = W/y_0: \partial\Theta/\partial y = 0.$$

Здесь  $\Delta T_0 = T_m - T_0$ ,  $T_m$  — масштаб температуры ( $T_m \ll T_{ад}$ );  $\bar{\rho} = \rho/\rho_0$ ;  $\bar{c} = C/c_0$ ;  $\bar{\lambda} = \lambda/\lambda_0$ ;  $\bar{\alpha} = \alpha/\alpha_0$ ;  $\rho_0, c_0, \lambda_0, \alpha_0$  — характерные значения плотности, теплоемкости, теплопроводности и коэффициента теплообмена;  $S = Q/(c_0 \Delta T_0)$ ;  $r = t/t_p = t_0 k \exp(-E/RT_m)$ ;  $t_p$  — характерное время химической реакции при  $T = T_m$ ;  $E$  — энергия активации;  $k$  — константа скорости реакции;  $\beta = RT_m/E$ ;  $\xi = E \Delta T_0 / (RT_m^2)$ ;  $v_x = l_0^2/x_0^2$ ;  $v_y = l_0^2/y_0^2$ ;  $l_0 = \sqrt{\bar{\lambda}_0 t_0 / (c_0 \rho_0)}$  — тепловой масштаб;  $x_0, y_0, t_0$  — масштабы по осям  $X, Y, t$ .

Поскольку во многих системах при СВС размеры образца практически не изменяются, плотность можно считать постоянной. Различие плотностей шихты  $\rho_{ш}$  и продукта  $\rho_{пр}$  приводит к изменению пористости  $\epsilon$ :  $\rho_{ш}(1 - \epsilon_{ш}) = \rho_{пр}(1 - \epsilon_{пр})$ . В связи с различием теплоемкостей шихты и продукта в уравнении (3)  $\bar{c} = (1 - \eta)\bar{c}_{ш} + \eta c_{пр}$ .

Численное решение задачи (3)–(5) выполняли с помощью конечноразностных методов [15], используя метод Рунге — Кутты для уравнения (4), консервативную разностную схему порядка  $O(h^2 + \Delta\tau)$  и метод расщепления по направлениям для уравнения (3).

**Исходные данные.** Расчеты выполняли для модельной системы СВС, в которой химическое взаимодействие описывается реакцией первого порядка, а теплофизические параметры соответствуют образованию карбида титана TiC при стехиометрическом соотношении исходных компонентов. Взаимодействие титана с углеродом в волне СВС протекает преимущественно в жидкой фазе [4]. В связи с этим теплофизические параметры процесса определяли для жидкого титана по данным [7, 9, 16, 17]. С учетом энтальпий фазовых переходов и зависимости теплоемкостей от температуры тепловой эффект образования TiC из жидкого ти-

Теплофизические параметры шихты и продукта СВС в системе титан — углерод

Вещество	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$c_p$ , Дж/(кг·К)	$\lambda$ , Вт/(м·К)
Графит	1,6 [5]	2062 [9]	—
Титан (расплав)	4,12 [21]	975 [17]	30 [21]
Шихта (20 % С + 80 % Ti), $\varepsilon = 48\%$	1,62	1192	14,2
Продукт (TiC <sub>1,0</sub> ), $\varepsilon = 67\%$	1,62	1055	15,0

тана и графита равен  $2,92 \cdot 10^3$  кДж/кг при 298 К,  $3,43 \cdot 10^3$  кДж/кг при 2200 К. Адиабатическая температура горения системы Ti—C составляет 3200 К [18]. Поскольку теплоты кристаллизации титана ( $\sim 70$  кДж/кг) и  $\beta - \alpha$ -превращения (30,5 кДж/кг) малы по сравнению с теплотой реакции, при расчете тепловых полей во время закалки этими значениями пренебрегали. Теплопроводность продукта и исходной шихты (смесь жидкого титана с графитом) определяли по простой зависимости от пористости:  $\lambda_{пр} = \lambda_{TiC}(1 - \varepsilon_{пр})$ ,  $\lambda_{ш} = \lambda_{Ti(ж.)}(1 - \varepsilon_{ш})$ . При пористости в исходном состоянии 50% [19, 20] после плавления титана (плотность в жидком состоянии 4,12 г/см<sup>3</sup> [21]) она составляет 48%, а при полном завершении реакции — 67%. Использованные в расчетах теплофизические параметры приведены в таблице. Теплоемкость жидкого титана не зависит от температуры [17]. Для теплоемкостей графита и карбида титана при расчетах брали средние значения при 2200 К.

По данным [19] при СВС карбида титана энергия активации в условиях взаимодействия жидкого титана с графитом составляет 120 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель  $k$  определяли по формуле Зельдовича — Франк-Каменецкого для стационарной скорости горения, которая в случае реакции первого порядка имеет вид

$$u^2 = \frac{\lambda k}{\rho Q} \int_{T_0}^{T_{ад}} \exp(-E/RT) dT / \rho Q.$$

При пористости исходной смеси 50% скорость горения системы титан — углерод составляет  $\sim 3$  см/с [19, 20], тогда  $k \approx 2 \cdot 10^4$  1/с. Выбирая  $T = 1500$  К,  $T_0 = 300$  К,  $Q = 3,2 \cdot 10^3$  кДж/кг,  $c_0 = 1$  кДж/(кг·К),  $\rho_0 = 1,8$  г/см<sup>3</sup>,  $t_0 = 10^{-3}$  с, получим следующие значения безразмерных параметров:  $S = 2,66$ ,  $\beta = 0,106$ ,  $\xi = 7,515$ ,  $r = 2 \cdot 10^{-3}$ . Для образца толщиной 2 мм выбраны масштабы  $y_0 = x_0 = 0,25$  мм, тогда  $v_y = v_x = 0,18$ ,  $\alpha = 1,25$  и  $12,5$  при  $\alpha = 10^5$  и  $10^6$  Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Результаты расчетов и их обсуждение

Численные расчеты без гашения показывают, что стационарный режим горения со скоростью  $\sim 2$  см/с устанавливается при  $t = 0,075$  с (рис. 1, б) и длительности поджига  $t_i = 0,02$  с. На основании этого выбрано время гашения  $t_s = 0,12$  с, когда координата фронта горения  $X_\phi \approx 2$  мм.

После начала охлаждения при  $\alpha = 10^5$  и  $10^6$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) наиболее быстрое снижение температуры происходит на охлаждаемой поверхности  $Y = 0$ , а температура во всей зоне догорания почти одинакова. Вдоль сечения  $Y = W/2$  и  $Y = W$  температура снижается значительно медленнее, при этом максимум температурного профиля находится в зоне горения, где имеется наибольшее тепловыделение из-за химической реакции (рис. 2, а). Положение и форму фронта горения удобно охарактеризовать величиной

$$\sigma(Y, t) = \int_0^L (X, Y, t) dX,$$

показывающей количество сгоревшего вещества. При закалке горение на охлаждаемой поверхности ( $Y = 0$ ) быстро прекращается. Это приводит к искривлению плоского фронта горения (рис. 2, б). Через время  $t = 0,18$  с при  $\alpha = 10^5$  Вт/(м<sup>2</sup>·К) движение фронта прекращается. Момент остановки

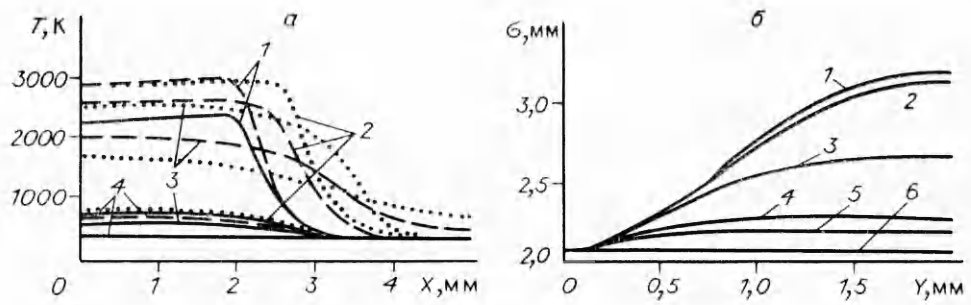


Рис. 2. Остановка фронта горения.  
 а — температура вдоль оси  $OX$  (—  $Y=0$ , - - -  $Y=1$  мм, ...  $Y=2$  мм),  $t$ , с: 1 — 0,12, 2 — 0,15, 3 — 0,2, 4 — 0,5; б —  $\sigma(Y)$ ,  $t$ , с: 1 — 0,3, 2 — 0,2, 3 — 0,15, 4 — 0,13, 5 — 0,125, 6 — 0,12.

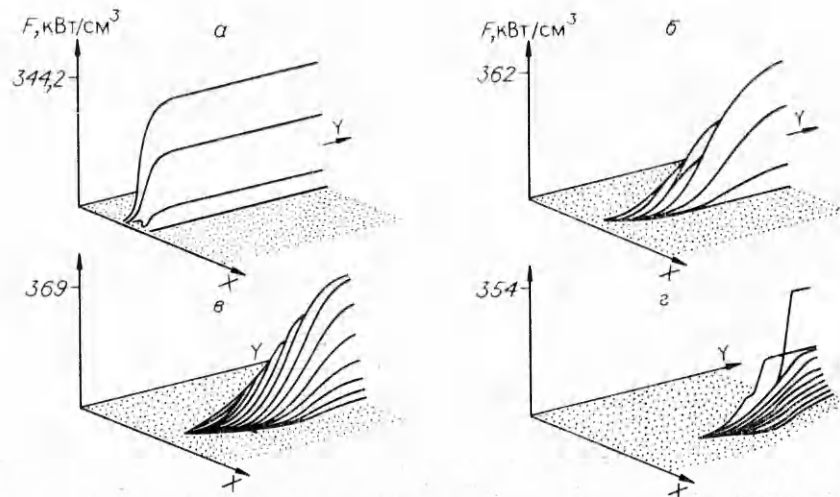


Рис. 3. Эволюция теплового источника  $F = Q\partial\eta/\partial t$  при  $t = 0,12$  (а), 0,15 (б), 0,3 (в) и 0,5 с (г).

фронта горения удобно проследить по изменению поля тепловыделения (рис. 3). Максимум тепловыделения находится на поверхности образца  $Y = W$  и с увеличением времени смещается вдоль оси  $OX$ . Прекращение тепловыделения соответствует остановке фронта горения.

Скорость падения температуры  $dT/dt$  меняется от  $\sim 10^6$  К/с на охлаждаемой до  $\sim 10^4$  К/с на противоположной стороне образца. Поскольку при ЗЖС и термообработке металлов и сплавов необходимо обеспечить высокую скорость охлаждения в интервале температур, охватывающем точки фазовых переходов, важной характеристикой условий заковки является диаграмма зависимости  $dT/dt$  от мгновенного значения температуры. Для точек, расположенных в зонах прогрева, реакции и догорания на разных расстояниях от охлаждаемой поверхности, зависимости скорости заковки от температуры приведены на рис. 4. Скорость снижения температуры резко падает с уменьшением температуры. В зоне догорания  $dT/dt \sim 10^4$  К/с в интервале температур существования расплава  $T = 1900 \div 3000$  К (рис. 4, 1—3). Это обеспечивает фиксацию высокотемпературной жидкой фазы. В зоне реакции и вблизи нее из-за продолжающегося тепловыделения высокая скорость снижения температуры  $dT/dt \gg 10^4$  достигается только на охлаждаемом краю образца (рис. 4, а). Ширина области, в которой протекает химическая реакция, увеличивается с удалением от охлаждаемой поверхности. В ней некоторое время еще продолжается нагрев ( $dT/dt < 0$  на рис. 4, б, в), однако достигаемая температура резко снижается при удалении от положения фронта реакции в момент начала гашения. В сечении  $X = 3$  мм



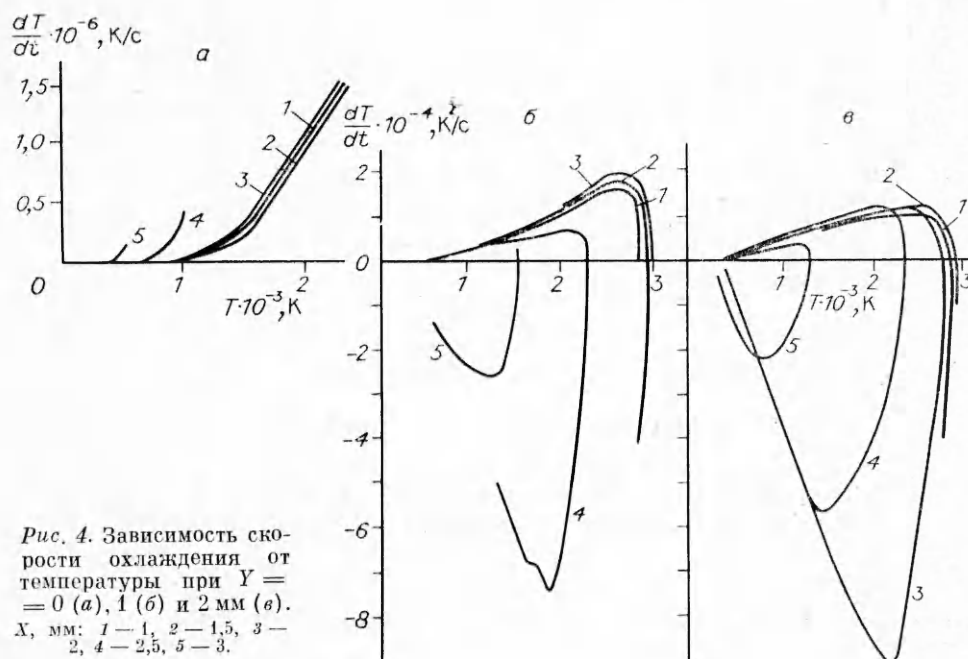


Рис. 4. Зависимость скорости охлаждения от температуры при  $Y = 0$  (а), 1 (б) и 2 мм (в).  $X$ , мм: 1 — 1, 2 — 1,5, 3 — 2, 4 — 2,5, 5 — 3.

максимальное значение температуры составляет 1500 К (ниже точки плавления титана) в середине образца и 2300 К на поверхности  $Y = 2$  мм, скорость охлаждения  $v_0 \sim 10^4$  К/с. При  $T < 1500$  К  $v_0 \sim 10^2 \div 10^3$  К/с, что соизмеримо с обычно реализующейся скоростью закалки металлов и сплавов.

Таким образом, численные расчеты температурных полей при закалке вещества в волне СВЧ показывают возможность достижения скорости охлаждения  $\sim 10^4$  К/с в интервале температур существования жидкой фазы системы титан — углерод, что достаточно для фиксации высокотемпературного состояния вещества в зонах реакции и догорания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. // Физическая химия. Современные проблемы.— М.: Химия, 1983.
2. Быстрозакаленные металлы/Под ред. В. Кантора.— М.: Металлургия, 1983.
3. Zielinski P. G., Ast D. G. // J. Mater. Sci. Lett.— 1983.— 2, N 9.— P. 495.
4. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасян А. С. и др. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // ФГВ.— 1990.— 26, № 1.— С. 104.
5. Свойства элементов: Справочник.— М.: Металлургия, 1985.
6. Лыков А. В. Теория теплопроводности.— М.: Высш. шк., 1967.
7. Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. Тугоплавкие соединения.— М.: Металлургия, 1976.
8. Дриц М. Е., Зусман Л. Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справочник.— М.: Металлургия, 1986.
9. Кубашевский О., Олюкк С. Б. Металлургическая термехимия.— М.: Металлургия, 1982.
10. Боришанский В. М., Кутателадзе С. С., Новиков И. И. и др. Жидкометаллические теплоносители.— М.: Атомиздат, 1976.
11. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Физматгиз, 1963.
12. Hrysak P. // Int. J. Heat Mass Transfer.— 1983.— 26, N 12.— P. 1857.
13. Ishigai S., Nakanishi S., Cehi T. // Proc. 6th Int. Heat Transfer Conf.— Toronto, 1978.
14. Lamvik M., Iden B. // Proc. 7th Int. Heat Transfer Conf.— Munchen, 1982.
15. Самарский А. А. Введение в теорию разностных схем.— М.: Наука, 1966.
16. Котельников Р. Б., Башлыков С. Н., Галиакбаров З. Г. и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения.— М.: Металлургия, 1968.
17. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.— М.: Наука, 1982.— Т. 4, кн. 2.
18. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка: ОИХФ, 1975.



19. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Некрасов Е. И. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения // ФГВ.— 1981.— 17, № 4.— С. 33.
20. Некрасов Е. И., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // ФГВ.— 1978.— 14, № 5.— С. 26.
21. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочник.— М.: Металлургия, 1989.

г. Минск

Поступила в редакцию 26/XII 1990

УДК 536.46 : 546.882.261

А. Г. Доруну, Н. А. Мартиросян, С. Л. Харатян

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ НИОБИЙ — УГЛЕРОД В ПРИСУТСТВИИ АКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

Рассмотрены процессы горения стехиометрических смесей ниобия с углеродом при замене части сажи на активирующую добавку — фторопласт. Показано, что в присутствии незначительных количеств (0,1—1,0 % по массе) фторопласта смеси приобретают способность гореть без использования каких-либо дополнительных приемов.

В настоящее время в проблеме СВС большое внимание уделяется химической активации процессов горения, особенно в тех случаях, когда в силу тех или иных причин самораспространение фронта затруднено либо не обеспечивается высокий выход целевого продукта [1—3].

В качестве активаторов горения углеродсодержащих систем используются, как правило, добавки газифицирующихся при СВС углеводородных (в том числе, галоидсодержащих) полимеров — поливинилхлорида, хлоркаучука, полиэтилена, политетрафторэтилена и пр. Присутствие подобных добавок, в частности в синтезе карбида титана из титановой губки [2], позволяет резко интенсифицировать процесс СВС, что выражается в значительном увеличении полноты превращения исходных реагентов. С другой стороны, введение в реагирующую смесь газифицирующихся добавок весьма плодотворно при рассмотрении процессов, связанных с ролью и значением газофазного массопереноса в механизме химических, фазовых и структурных превращений в волне СВС. Так, в [3] показано, что присутствие поливинилхлорида или хлоркаучука в синтезе карбида титана приводит к реализации отличного от известного [4], «низкотемпературного» режима горения, обусловленного участием легколетучих хлоридов титана на промежуточных стадиях процесса карбидизации.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования закономерностей горения системы Nb — С в присутствии небольших (до 5 % по массе) количеств политетрафторэтилена (фторопласта). Выбор данной системы в качестве объекта исследования продиктован двумя соображениями. Во-первых, как известно [5], система Nb — С относится к числу трудногорящих: СВС-процесс в ней удается осуществить лишь при использовании мелкодисперсного ( $r < 15$  мкм) порошка Nb и поджати образца. В этой связи, необходимость поиска путей активации горения в данном случае очевидна. Во-вторых, несмотря на то, что смесь Nb — С весьма удобна, как модельная система для исследования механизма горения и фазообразования, в этом аспекте она практически не изучена. Использование в качестве активирующей добавки фторопласта обусловлено низкими температурами его разложения [6], а также высокой эффективностью в качестве активатора горения в карбидных системах [2, 3].