

А. М. Булаев

САМОУСКОРЕНИЕ ПРОЦЕССА ФАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Проведен анализ процесса фазоразделения продуктов взаимодействия высокотемпературных металлотермических смесей с учетом конечности скорости распространения фронта горения. Делается вывод о самоускоряющемся характере данного процесса. Вводится понятие периода индукции фазоразделения. Получено его математическое выражение для случая, когда время коалесценции металлических капель превышает время их образования.

Температура взаимодействия высококалорийных металлотермических составов настолько велика, что после прохождения волны горения в подобных смесях окислы металла-восстановителя образуют сплошную жидкую среду, в которой распределены капли восстановленного металла. Вследствие разницы в плотности эти капли движутся вниз — происходит фазоразделение расплава на два практически однородных слоя [1]. В обзоре экспериментальных и теоретических работ [2], посвященных этому процессу, делается вывод о том, что размер капель не остается постоянным во время их прохождения через шлак и что их коалесценция является, по-видимому, важнейшим механизмом формирования сплошного металлического слоя.

Если учесть, что большие капли могут догонять фронт горения, то приходим к выводу о самоускоряющемся характере процесса фазоразделения (на этот факт ранее не обращали внимания).

Действительно, равномерная скорость падения металлической капли в вязком покоемшемся шлаке определяется уравнением Стокса [3]

$$v \simeq \frac{d^2 g (\rho_m - \rho_s)}{18\nu \rho_s} \quad (1)$$

Здесь d — диаметр капли; g — ускорение свободного падения; $(\nu \rho_s) = \eta$ — динамическая вязкость шлака; ρ_m, ρ_s — плотность соответственно металла и шлака. Принимая $\Delta\rho/\rho \simeq 2$, $T = 2800$ К ($\nu \simeq 7 \cdot 10^{-2}$ см²/с [4, 5]), из (1) получим следующие значения:

d , см	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
v , см/с	10	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}

Видно, что скорость падения достаточно крупных капель может превысить скорость распространения фронта горения ($V = (0,1 \div 1)$ см/с [1, 2, 6]), тогда как мелкие капли остаются практически неподвижными. Отсюда следует простейшая, без учета конвективного перемешивания расплава, интерпретация самоускорения фазоразделения: если в некотором слое прореагировавшего расплава прежде, чем он остынет, успевают сформироваться крупные капли, способные догнать фронт горения, то, попадая в слой, прореагировавший позднее, эти капли будут собирать вновь образующиеся мелкие капельки. Последние, таким образом, будут переходить в крупные фракции, минуя стадии промежуточных размеров.

Как всякий самоускоряющийся процесс, фазоразделение должно характеризоваться критическими условиями. В работе [7] представлены результаты по зависимости степени фазоразделения от диаметра реакционного сосуда, определяющего время остывания расплава t_a . Авторы констатируют, что эта зависимость «имеет резко выраженный S-образный характер, что позволяет говорить о критических условиях фазоразделения». Вводя понятие периода индукции фазоразделения t_i (по аналогии с известными самоускоряющимися процессами [8]), приходим к следующей трактовке критичности: при $\Phi = (t_i/t_a) \ll 1$ фазоразделение есть, при $\Phi \gg 1$ — нет, при $\Phi \simeq 1$ — происходит частично.

Из физических соображений период индукции t_i должен включать в себя временную протяженность двух процессов — собственно время физико-химического взаимодействия t_r , в результате которого образуются капли металла, способные коалесцировать, и время их коалесценции до достаточно крупных размеров t_v :

$$t_i = t_r + t_v. \quad (2)$$

Известно, что при падении капли в вязкой среде течение жидкости вокруг нее снижает коалесценционный эффект, так как часть мелких фракций увлекается от траектории движения крупной капли. Согласно теории коалесценции Смолуховского — Мюллера, минимальный размер капли, на которую течение шлака не оказывает заметного влияния, составляет

$$d_{\min} = 2(1,2kT/\pi g \rho_m)^{1/4}, \quad (3)$$

где k — константа Больцмана. Подставляя числовые значения, получаем, что капли размером $d_{\min} \leq 10^{-4}$ см не будут коалесцировать с более крупными и практически не изменяют своего первоначального положения в расплаве. При исследовании королюков, остающихся в шлаке феррититана, металлического хрома и других ферросплавов, установлено статистически равномерное их распределение по размерам ($d_{\text{ср}} = 3 \cdot 10^{-4}$ см, $d_{\text{max}} = 4 \cdot 10^{-3}$ см) по всему сечению шлака; приведенные размеры достаточно хорошо совпадают с $d_{\min}$ из [2].

Таким образом, процесс коалесценции начинается при достижении каплями $d_0 \approx (1 \div 10)$ мкм. Это позволяет получить представление о величинах t_r и t_v . Полагая, что до достижения капель размера d_0 ее рост определяется диффузионными процессами, имеем нижнюю оценку $t_r \approx d_0^2/D$, где $D \approx (10^{-3} \div 10^{-5})$ см²/с — коэффициент диффузии в жидкости [4, 5]; соответственно $t_r \approx (10^{-1} \div 10^{-5})$ с. С другой стороны, предполагая, что t_r определяется временем нахождения вещества в зоне реакции в кинетическом режиме горения, которая в этом случае уже зоны прогрева $l \approx 0,1$ см [9, 10], находим $t_r \leq (l/V) \approx (1 \div 0,1)$ с.

Более точные оценки t_r можно получить, зная механизм структурных превращений в волне горения. Для данного рассмотрения, однако, важно, что приведенные оценки и анализ экспериментальных результатов по закалке [2] позволяют сделать вывод, что в ряде случаев t_r по сравнению с t_v мало, т. е.

$$t_i \approx t_v. \quad (4)$$

Для полидисперсных систем метод расчета коалесценции не разработан в связи со сложностью математического выражения коалесцентных процессов при большом количестве фракций взаимодействующих капель. Поэтому при проведении практических расчетов [11] реальная система заменяется условной бидисперсной, в которой размеры капель D и d принимаются близкими к средним значениям диаметров частиц рассматриваемой полидисперсной системы.

Учитывая это, для оценки t_v примем следующую модельную ситуацию (рис. 1). Волна горения движется сверху вниз со скоростью V , конвективное движение в расплаве отсутствует. После прохождения волны горения в шлаке распределены капли металла размерами D_0 и d_0 , причем $D_0 > d_0 \geq d_{\min}$. Капель с D_0 много меньше, чем с d_0 , т. е. их объемные доли соотносятся: $\beta_n \ll \beta_d \approx 1$, поэтому столк-

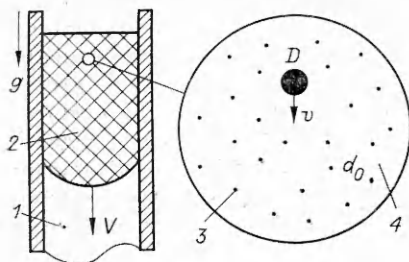


Рис. 1. Волна горения в реакционном сосуде (слева) и увеличенный фрагмент двухфазного расплава.

1 — расплав; 2 — металлотермическая шихта; 3 — металлические капли; 4 — шлак.

новениями крупных капель между собой можно пренебречь. Но их количество достаточно велико, чтобы, проследив за эволюцией одной из них, сделать выводы для всего объема расплава. Крупная капля, двигаясь вниз со скоростью большей, чем мелкие (1), будет коалесцировать с ними, увеличиваясь в размерах и ускоряясь. Необходимо определить время, за которое ее скорость v_D превысит V . Это и будет при данных предположениях t_v .

Концентрацию капель размером d_0 и частоту столкновений крупной капли с мелкими находим из выражений

$$n_0 \simeq 6\alpha\beta_d/\pi d_0^3, \quad (5)$$

$$\frac{dz}{dt} = n_0\sigma v_{отн}, \quad (6)$$

где α — объемная доля восстановленного металла в расплаве; $\sigma = \pi(D+d_0)^2/4$ — сечение взаимодействия; $v_{отн}$ — относительная скорость сталкивающихся капель. Полагая для простоты, что после каждого столкновения капля «мгновенно» происходит их коалесценция и устанавливается скорость равномерного движения, соответствующая новому значению $(D+dD)$, запишем, учитывая (1):

$$v_{отн} = g(\Delta\rho)(D^2 - d_0^2)/18\eta. \quad (7)$$

Из закона сохранения массы имеем

$$\frac{dz}{dt} = \frac{dD}{dt} \frac{3D^2}{d_0^3}. \quad (8)$$

Из уравнений (5) — (8) получаем выражение, описывающее изменение размера крупной капли $x(t) = D(t)/d_0$:

$$\frac{x^2 dx}{(x+1)^3 (x-1)} = \frac{d_0 \alpha g (\Delta\rho)}{36\eta} dt.$$

Интегрирование его в пределах от $x_0 = (D_0/d_0)$ до $x_1 = \sqrt{\frac{18V}{g(\Delta\rho/\eta)}}$ / d_0 дает

$$t_n = \frac{36\eta}{d_0 \alpha g (\Delta\rho)} \cdot F(x_K, x_0), \quad (9)$$

$$F(x_K, x_0) = \left[\frac{1}{8} \cdot \ln \left| \frac{x-1}{x+1} \right| - \frac{3x+2}{4(x+1)^2} \right] \Big|_{x_0}^{x_K}.$$

Функции $F(x, x_0)$ приведены в таблице. На рис. 2 показаны зависимости $x(\tau)$ и $\tau_v(x_0)$, где $\tau = F(x, x_0)$ — безразмерное время. Из зависимости $x(\tau)$ видно, что динамика роста капли имеет самоускоряющийся характер. Поэтому, учитывая, что скорость оседания капли размером

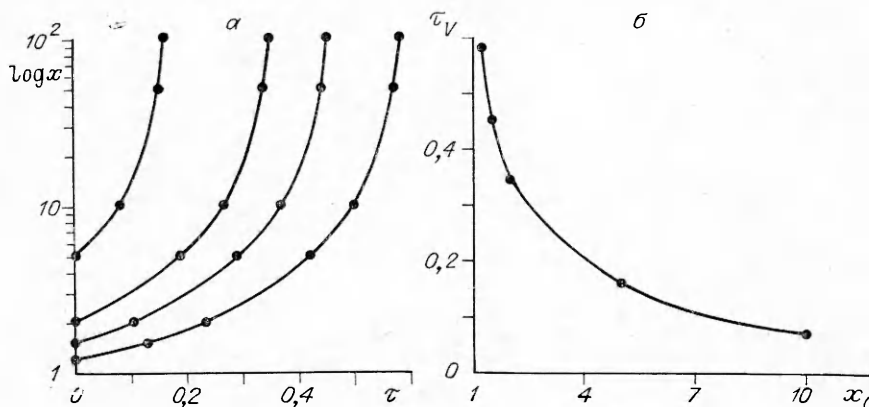


Рис. 2. Зависимости относительного размера капли x от времени τ для различных начальных значений x_0 (а) и периода индукции τ_v от начального размера капли x_0 (б).

Значения функции $F(x, x_0)$

x	F при x_0			
	1,2	1,5	2	5
1,2	0,13	—	—	—
2	0,23	0,10	—	—
5	0,42	0,29	0,19	—
10	0,50	0,37	0,27	0,08
50	0,57	0,44	0,34	0,15
100	0,58	0,45	0,35	0,16

$D = (10^{-1} \div 10^{-2})$ см порядка и выше скорости горения V , за период индукции τ_v можно принять время, за которое капля увеличивается в размере в 100 раз. Из зависимости $\tau_v(x_0) = F(100x_0, x_0)$ следует, что τ_v должен сильно зависеть от наличия в расплаве в начальный момент времени крупных металлических капель.

Учитывая, что значения F находятся в интервале 0,1—0,5 (см. рис. 2, б), и подставляя в (9) характерные значения

величин, получаем, что при условии (4) период индукции фазоразделения t_i составляет от нескольких до десятков секунд. Это вполне разумные величины, поскольку критический диаметр реакционного сосуда, при котором фазоразделение не происходит, $\approx (0,5 \div 5)$ см [6, 7].

Интересно сравнить полученное выражение для характерного времени фазоразделения

$$t_i \approx \frac{36\eta F}{d_0 \alpha g(\Delta\rho)} = \frac{36\eta F}{2\alpha g(\Delta\rho)} \left[\frac{\pi g \rho_m}{1,2kT} \right]^{1/4}$$

с аналогичным выражением, полученным без учета самоускорения процесса, которое определяется временем падения отдельной капли характерного размера d_* [12]. Это время зависит, помимо прочего, от высоты расплава $L(t \approx L\eta/d_*^2 g(\Delta\rho))$, что позволяет экспериментально проверить правильность предлагаемых подходов.

Приведенные выше соображения и оценки хотя и достаточно наглядны, но весьма схематичны. Реальный же процесс фазоразделения существенно сложнее, что связано прежде всего с наличием в расплаве интенсивного конвективного движения [7, 13]. Последнее до сих пор никак не учитывалось, следствием чего, в частности, явился тот неявно подразумеваемый вывод, что самоускорение фазоразделения реализуется только, когда направление распространения волны горения более или менее совпадает с направлением силы тяжести. В действительности, если такая зависимость и существует, то выражена в гораздо меньшей степени из-за перемешивания расплава. Последнее приводит к тому, что объемы жидкости, прореагировавшие позднее, могут оказаться на одном уровне или выше тех, что прореагировали раньше, — независимо от ориентации фронта горения. Поскольку мелкие капельки металла ($1 \div 10$ мкм) оказываются «вмороженными» в некоторый объем шлака, то перемещаются в пространстве вместе с ним. Но если в таком объеме до остывания успевают скоалесцировать достаточно крупные и инерционные капли, то они начинают мигрировать из струи в струю, из объема в объем, собирая вновь образующиеся мелкие капельки. В этом заключается более общая трактовка самоускорения процесса фазоразделения.

Гидродинамические потоки увеличивают относительную скорость движения капель и, поскольку отдельная капля неоднократно пересекает некоторое горизонтальное сечение расплава, увеличивают эффективное сечение взаимодействия σ . Но, с другой стороны, они препятствуют образованию за фронтом сплошного слоя металла (при распространении волны горения сверху вниз), что делает самоускорение процесса фазоразделения менее выраженным. Реализация расслоения жидкости зависит, таким образом, не только от размеров капель и их инерционности, но и от интенсивности конвективного движения.

Фазоразделение, по-видимому, должно вносить элемент нестационарности в процесс горения. Действительно, если образуются достаточно крупные капли, способные попадать в очередные порции реагирующего расплава, кинетика превращения в последних будет зависеть также и от размеров и количества этих капель, а тем самым — и от общего количества прореагировавшего вещества.

В заключение отметим, что объяснение в [10, 12] критичности зависимости степени фазоразделения от диаметра реакционного сосуда [7], связываемое преимущественно экспоненциальной зависимостью вязкости шлага от температуры, представляется менее убедительным, чем приведенное выше. Действительно, изменение вязкости (примерно на порядок в диапазоне 1000 К, от температуры плавления и выше [4]) существенно меньше сказывается на способности капли перемещаться в расплаве, чем изменение ее размера в результате коалесценции. Скорее надо говорить, что процесс фазоразделения резко замедляется (и прекращается) при температуре кристаллизации среды, в которой распределены капли металла, поскольку приближение Стокса (1) перестает работать при появлении и росте твердых образований в расплаве шлага.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. Восстановление окислов металлов алюминием.— М.: Металлургия, 1967.— 248 с.
2. Лякишев И. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. и др. Аллюминотермия.— М.: Металлургия, 1978.— 428 с.
3. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика.— М.: Физматгиз, 1959.— С. 699.
4. Маурах М. А., Митин Б. С. Жидкие тугоплавкие окислы.— М.: Металлургия, 1979.
5. Белащенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках.— М.: Атомиздат, 1970.— С. 47, 112.
6. Баграмян А. Р., Юхвид В. И., Мержанов А. Г. и др. Закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза литого карбида хрома/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— М., 1979.— 23 с.
7. Мержанов А. Г., Юхвид В. И., Боровинская И. П. // Докл. АН СССР.— 1980.— 255, № 1.— С. 120.
8. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.— С. 39.
9. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. // Докл. АН СССР.— 1972.— 204, № 5.— С. 1139.
10. Околовит Е. В. Горение гетерогенных систем с плавящимися негазифицирующими компонентами/АН СССР. ОИХФ: Канд. дис.— 1982.— 128 с.
11. Фигуровский И. А. Седиментометрический анализ.— М.: Госхимиздат, 1954.
12. Юхвид В. И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // Изв. АН СССР. Металлы.— 1980.— № 6.— С. 61—64.
13. Булаев А. М., Стенанов Б. В. Взаимодействие высокотемпературного двухфазного расплава с металлической подложкой // АН СССР. ОИХФ.— Препр.— М., 1987.— 38 с.

п. Черногловка

Поступила в редакцию 24/IX 1991

УДК 541.15 : 662.413 : 662.415.3

С. М. Рябых, В. С. Долганов

КРИТЕРИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДА СЕРЕБРА ИМПУЛЬСОМ ИЗЛУЧЕНИЯ¹

Методом скоростной оптической спектроскопии с временным разрешением проведено изучение процесса взрывного разложения азидов серебра в поле импульсного электронного излучения. Определены критерии возбуждения взрывного разложения, показано, что в случае «коротких» импульсов критическим параметром является интегральная энергия возбуждающего импульса, тогда как при использовании «длинных» импульсов — плотность потока энергии импульса.

При воспламенении взрывчатых веществ излучением высокой интенсивности (лазерные импульсы, импульсы быстрых электронов) одна из проблем — установление критических параметров излучения, инициирующего взрыв. При инициировании азидов свинца и серебра с помощью лазера установлено, что для импульсов длительностью $\tau \approx 10^{-8}$ и $\approx 10^{-3}$ с интегральная энергия возбуждающего импульса $W_{кр} \approx 0,1$ и ≈ 2 ÷

¹ Публикуется в порядке дискуссии.