

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

В. И. Итин, А. Д. Братчиков, А. В. Лепинских
(Томск)

Фазовые переходы, протекающие в зоне реакции при горении, существенно влияют на закономерности и механизм СВС-процессов [1—3]. Возникают новые режимы горения, обусловленные тем, что фазовый переход контролируется тепловыделением химической реакции [1—6]. В результате в зоне, где протекает химическое превращение, реализуется тепловое равновесие. Температура зоны остается постоянной и равной температуре фазового перехода. Скорость горения в этом случае контролируется процессами, предшествующими фазовому переходу, а зона фазового перехода экранирует влияние более высокотемпературных участков волны горения [1—6].

Указанные особенности горения выявлены для случаев, когда фазовый переход в зоне реакции представляет собой плавление или диссоциацию продукта реакции [4—7]. Механизм горения при этом описывается элементарными моделями второго ряда, например моделью высокотемпературного плавления, которая реализована в системах Al—Ni [5], Ti—Ni [6], Ti—Co, Ti—Si [4], Ti—B [4, 8, 9]. Экспериментально она выявлена по наличию изотермических участков в структуре температурного профиля [4, 8, 9] или на кривой зависимости температуры горения от начальной температуры процесса [5, 6]. При этом температура горения равна температуре фазового перехода ($T_{\text{п}}$), например, точке плавления продукта или реагента ($T_{\text{п,л}}$), а на кривой зависимости скорости горения от максимальной температуры наблюдается скачок.

Использование элементарной модели с высокотемпературным плавлением для исследования кинетики химической реакции в указанных выше системах позволило установить, что взаимодействие компонентов в зоне реакции происходит по параболическому или степенному закону [4, 5].

В системах с интерметаллидами на диаграмме состояния на границе раздела компонентов могут возникать промежуточные продукты. В этом случае фазовый переход в зоне реакции может быть обусловлен плавлением или разложением не конечного, а промежуточного продукта — одной из образующихся фаз. Это приведет к появлению изотермического участка на кривых зависимости температуры горения от начальной температуры, причем температура горения должна быть равна точке плавления или разложения промежуточной фазы. В настоящей работе предпринята попытка обнаружить эти участки при СВ-синтезе интерметаллидов в системе Cu—Al. В [10] показано, что СВ-синтез интерметаллидов в этой системе наблюдается в широкой области концентраций и температура горения превышает температуру плавления алюминия.

Использовались составы Cu + 12,4% Al (стехиометрия Cu₃Al) и Cu + 17,51% Al (стехиометрия Cu₂Al), которые готовились из порошков алюминия марки АСД-1 и меди марки ПМС-1. Сушка, смешивание порошков и прессование образцов диаметром 2 и высотой 2—2,3 см с пористостью примерно 40% проводились по методике [6]. Методы измерения температуры горения и скорости распространения зоны реакции описаны в работах [10, 11].

На рис. 1 представлены зависимости температуры горения t_{max} и скорости распространения v от начальной температуры процесса (t_{n}). Для исследуемых составов существует область, в которой с ростом t_{n}

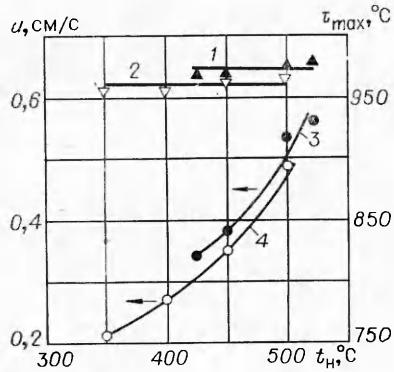


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры и скорости горения от начальной температуры нагрева.
1, 3 — Cu+12,4% Al; 2, 4 — Cu+17,52% Al.

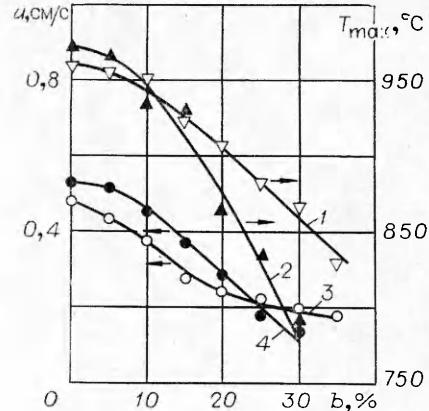


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры и скорости горения от степени разбавления.
1, 3 — Cu+17,52% Al; 2, 4 — Cu+12,4% Al.

температура горения практически не меняется, а скорость распространения непрерывно повышается. При этом температуры горения обоих составов близки и совпадают с точкой разложения ϵ_1 -фазы. Она обозначается по перитектической реакции, перитектическая горизонталь соответствует температуре 958°C. Закономерности горения в этом случае должны соответствовать модели высокотемпературного плавления.

В соответствии с ней скорость распространения u , температура горения $T_u = T_{\text{пл}}$ и глубина превращения $\eta_u = \eta_{\text{пл}}$ связаны следующим образом [1, 4]:

$$u^2 = \frac{\lambda}{Q\rho} \cdot \frac{RT_{\text{пл}}^2}{E} \cdot \frac{k_0 e^{-E/RT}}{f(\eta_u)},$$

$$f(\eta_u) = \int_0^{\eta_u} \frac{\eta_u - \eta}{\varphi(\eta)} d\eta,$$
(1)

где λ — коэффициент теплопроводности, кал/(см · с · град); Q — теплота образования продукта, ккал/моль; ρ — плотность, г/см³; E — энергия активации, ккал/моль; k_0 — предэкспонент; $\varphi(\eta)$ — кинетическая функция.

Полагая $T_u = T_{\text{разл}}$, глубину превращения при разложении ϵ_1 -фазы, соответствующую различным начальным температурам T_u , можно приблизительно рассчитать [1] из выражения:

$$\eta_u = \eta_{\text{разл}} \frac{\bar{c}_{\text{исх}}(T_u - T_h)}{Q + (\bar{c}_{\text{исх}} - \bar{c}_{\text{прод}})(T_u - T_h)},$$

где $\bar{c}_{\text{исх}}$, $\bar{c}_{\text{прод}}$ — средние теплоемкости исходных веществ и конечных продуктов соответственно; $\bar{c} = \frac{1}{T_u - T_h} \int_{T_h}^{T_u} c(T) dT$; $\bar{c}_{\text{исх}}$ для Al и Cu при различных T_u взяты из [12].

Поскольку величина теплоемкости для ϵ_1 -фазы неизвестна, то по [13] при $T_u = T_{\text{разл}}$ ее считали равной $7 n$, где n — число атомов в соединении. При этом ее состав считали близким к Cu₂Al.

Теплота образования ϵ_1 -фазы также неизвестна, при расчетах она была принята равной примерно 16 ккал/моль (это значение соответствует фазам Cu₂Al и Cu₃Al [14]). Значения глубины превращения пред-

ставлены в таблице. С уменьшением температуры предварительного нагрева значения $\eta_{разл}$ растут. Из зависимости $u(\eta_{разл}) = a\eta_{разл}^{-m}$, где $a = -1$ см/с, $m = 3$, экспериментально определен вид функции $f(\eta_{разл}) = \eta^3$ и кинетическая функция $\phi(\eta) = \eta^{-1}$, что соответствует параболическому закону взаимодействия компонентов.

В дальнейшем исследовано влияние степени разбавления смеси конечным продуктом на скорость распространения и температуру горения.

Известно, что скорость распространения и температура горения T_{max} обычно поникаются по мере разбавления смеси конечным продуктом в соответствии с выражением [15]:

$$u^2 = \frac{\bar{c}}{(1-b)Q} \cdot \frac{RT_{max}^2}{E} \cdot k_0 e^{-E/RT_{max}}, \quad (2)$$

где \bar{c} — средняя теплоемкость смеси; b — степень разбавления.

При этом предполагается полное превращение вещества в волне горения и скорость распространения определяется T_{max} .

На рис. 2 представлена зависимость температуры горения и скорости распространения от степени разбавления, размер частиц разбавителя (конечный продукт) менее 63 мкм.

По мере разбавления смеси конечным продуктом температура горения и скорость распространения поникаются, при этом температура горения остается ниже температуры разложения ε_1 -фазы. Это позволяет использовать для расчета выражение (2) и определить энергию активации процесса.

Зависимости $\ln u/T_{max}$ от $1/T_{max}$ для исследуемых составов близки к линейным. Энергии активации для составов Cu + 12,4% Al и Cu + 17,5% Al равны соответственно 43 и 35 ккал/моль. Эти значения хорошо согласуются с данными, полученными ранее при исследовании реакционной диффузии в смеси порошков меди и алюминия [16]. Таким образом, взаимодействие меди и алюминия в зоне реакции соответствует механизму реакционной диффузии.

*Поступила в редакцию
4/XI 1980*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
2. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 236, 5, 1133.
3. А. Г. Мержанов. СВС-процесс: теория и практика горения. Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1980.
4. Т. С. Азатян. Канд. дис. Ереван, 1979.
5. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 703.
6. А. Д. Братчиков, А. Г. Мержанов и др. Порошковая металлургия, 1980, 1, 7.
7. Э. В. Агабаян, С. Л. Харатян и др. ФГВ, 1979, 15, 4, 3.
8. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. Докл. АН СССР, 1980, 250, 4, 880.
9. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян.— В сб.: Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
10. В. И. Итип, А. Д. Братчиков, Л. Н. Постникова. Порошковая металлургия, 1980, 5, 25.
11. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5, 79.
12. R. Hultgren et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. ASM, 1973.
13. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.

T_{H}, K	$u, cm/s$	$\eta_{разл}$
623	0,21	0,82
673	0,27	0,75
723	0,35	0,69
773	0,49	0,62

14. А. Е. Вол. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1959.
 15. Э. И. Максимов, А. Г. Мережанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4, 24.
 16. Ю. И. Козлов, В. И. Итина. Порошковая металлургия, 1973, 6, 24.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА, РАСПЫЛЕННОГО В ДИФФУЗИОННОМ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОМ ФАКЕЛЕ

*Ю. М. Аннушкин, Г. Ф. Маслов
(Москва)*

1. Горение распыленного жидкого топлива в потоке газообразного окислителя (в частности, в потоке воздуха) широко применяется в различных областях техники и является, как правило, предметом экспериментальных исследований, так как методы расчета горелочных устройств в основном базируются на обобщении опытных данных.

Для обеспечения устойчивости горения распыленного жидкого топлива применяются различные способы стабилизации пламени. В частности, используется подвод энергии извне (например, истечение в камеру сгорания горящих или подогретых струй из форкамер), стабилизация горения в пограничном слое у горячих поверхностей, термическая и аэродинамическая рециркуляция и т. п. [1—3]. Стабилизаторы пламени в виде плохообтекаемых тел или горячих струй могут располагаться в потоке окислителя ниже места подачи топлива или находиться в одном и том же сечении с топливоподающим коллектором. Система, состоящая из воспламенительного устройства, стабилизатора пламени и распылителей жидкого топлива, очевидно, должна обеспечивать надежное воспламенение и устойчивое горение на всех используемых режимах при минимальной длине выгорания топлива.

Выбор типа стабилизатора пламени, например, для прямоточных камер сгорания [1] зависит от многих факторов, в том числе от вида используемого топлива. Так, например, в гиперзвуковых летательных аппаратах, где для силовой установки наиболее выгодно использовать двухкомпонентные топлива (керосин и водород) (см., например, [4]), для стабилизации пламени может быть использован газифицированный водород. В этом случае система зажигания, стабилизации и подачи

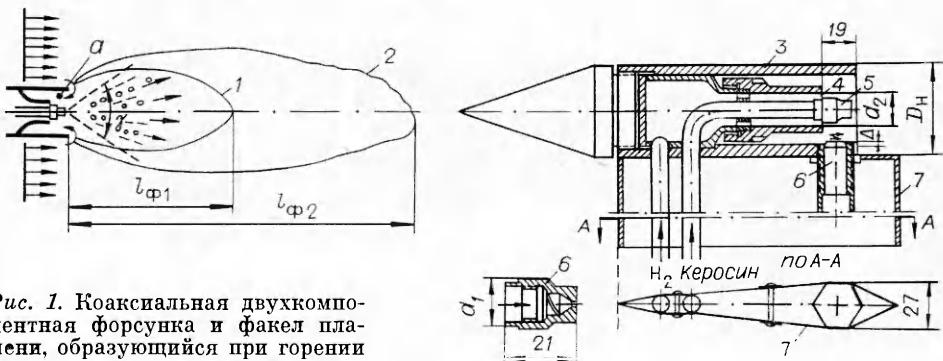


Рис. 1. Коаксиальная двухкомпонентная форсунка и факел пламени, образующийся при горении водородно-керосинового топлива.

1 — водородный диффузионный факел; 2 — водородно-керосиновый факел; 3 — стабилизатор пламени; 4 — кольцевое сопло для подачи водорода; 5 — форсунка для подачи керосина (см. схему внизу слева); 6 — электросвеча для зажигания водорода; 7 — обтекатель; $D_H=53$ мм, $d_1=14$ мм, $d_2=20$ мм.