

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Щелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. Либби. Ж. амер. ракетного об-ва (русский перевод), 1962, 32, 3.
3. В. К. Баев, П. П. Кузнецов и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
4. Г. П. Абрамович. — В сб.: Турбулентные течения. М.: Наука, 1970.
5. Бай Ши-И. Теория струй вязкой жидкости. М.: Наука, 1965.
6. Л. А. Вулис, В. П. Кашкаров. Теория струй вязкой жидкости. М.: Наука, 1965.
7. Л. А. Вулис, Ш. А. Ершин, Л. П. Ярип. Основы теории газового факела. Л.: Энергия, 1968.
8. W. R. Hawthorne, D. S. Weddell, H. C. Hottel. Third Symposium of Combustion and Flame and Explosion Phenomena, Baltimore, 1949.

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНА С УГЛЕРОДОМ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

А. И. Кирдяшкин, Ю. М. Максимов, Е. А. Некрасов
(Томск)

Существующие представления о механизме горения гетерогенных безгазовых систем, как правило, выделяют лимитирующую роль стадии смешения компонентов в волне горения [1]. Наиболее вероятными путями транспорта компонентов в таких системах к поверхностям раздела фаз (на которых происходит тепловыделение) могут быть процессы взаимной диффузии реагентов в твердом и жидком состоянии, а также процессы фильтрации (капиллярного растекания) жидких компонентов по участкам среды, занятым другим тугоплавким реагентом [1—3]. Реализация того или иного механизма определяется физико-химическими параметрами процесса, агрегатным состоянием компонентов и продуктов реакции в волне горения, а также структурой гетерогенной среды.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению закономерностей горения смесей мелкодисперсного титана с диаметром частиц $r_{Ti} \sim 10^{-2}$ см с углеродом. При таком r_{Ti} стадия капиллярного растекания в соответствии с оценками [3] не должна оказывать заметного влияния на процесс взаимодействия.

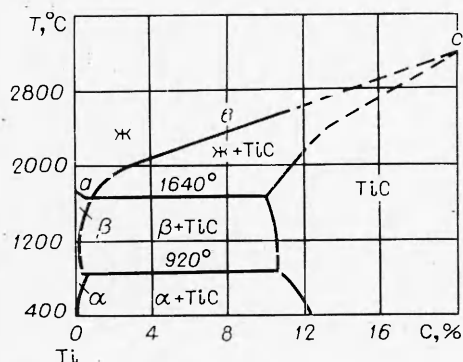


Рис. 1. Диаграмма состояния системы титан — углерод [6].

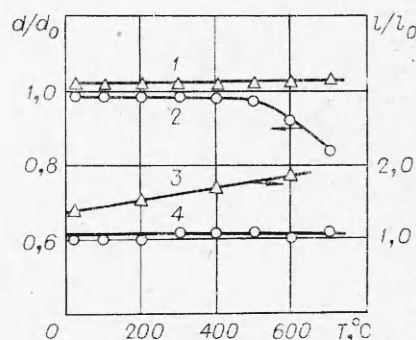


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения и изменения диаметра сгоревших образцов от начальной температуры.

1, 3 — Ti+20% С; 2, 4 — Ti+11% С.

Анализируя диаграмму состояния системы Ti—C (рис. 1), можно прийти к выводу о том, что взаимодействие титана с углеродом в волне горения может сопровождаться образованием карбидной фазы переменного состава и раствора углерода в жидком титане. Поэтому для горения рассматриваемой системы, по-видимому, характерно наличие стадийности превращения вещества, возникающей в результате образования нескольких фаз продукта. В данном случае таковыми являются стадия растворения углерода в жидком титане, которая определяется коэффициентом диффузии углерода в жидкости $D_{ж}$, и стадия карбидизации, характеризующаяся коэффициентом $D_{т}$ твердофазной диффузии углерода в слое TiC; $D_{т}/D_{ж} \ll 1$.

В настоящее время имеются достаточно убедительные экспериментальные данные по горению стехиометрических смесей титана с углеродом, свидетельствующие в пользу определяющего действия стадии карбидизации¹. Ведущую роль стадии растворения можно ожидать, когда конечная температура во фронте расположена выше линии ликвидуса $a-b-c$ на фазовой диаграмме (см. рис. 1) [7]. В этом случае, согласно фазовой диаграмме, конечный продукт взаимодействия будет представлять собой раствор углерода в жидком титане. Поскольку температура ликвидуса $T_{л}$ для нестехиометрических карбидов (см. рис. 1) существенно ниже температуры плавления стехиометрического карбида титана $TiC_{1,0}$, то удобной моделью для выяснения влияния стадии растворения является горение нестехиометрических смесей, рассчитанных на образование карбидов, по составу близких к нижней границе области гомогенности.

Для приготовления смесей использовались порошки титана ПТС с диаметром частиц 100—125 мкм и ламповой сажи ПМ-15. Исходные образцы представляли собой цилиндры диаметром $d_0 = 10$ мм и длиной $l_0 = 20$ мм с относительной плотностью 0,55. Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона. Скорость горения измерялась с помощью фоторегистратора ФР-14, максимальная температура во фронте T_f определялась вольфрамово-рениевой термопарой по методике [8]. Температура горения изменялась с помощью начального подогрева образцов в электрической печи сопротивления и разбавления исходной смеси конечным продуктом. Состав продуктов взаимодействия изучался методом химического и рентгенофазового (ДРОН-2) анализов.

В опытах использовались стехиометрическая (I) Ti + 20% C (массовое содержание) и нестехиометрическая (II) Ti + 11% смеси, рассчитанные соответственно на образование карбидов титана $TiC_{1,0}$ и $TiC_{0,5}$. Данные химического и рентгеновского анализов показали, что конечные продукты горения этих смесей представляют собой однофазные карбиды титана, составы которых близки к соединениям $TiC_{1,0}$ и $TiC_{0,47}$ (см. таблицу).

Состав исходной смеси	C, %		Состав карбида из химического анализа	Период решетки продукта, Å	Состав карбида, определенный по периоду решетки в соответствии с данными [9, 10]
	связанный	свободный			
Ti+20% C	19,1	0,4	$TiC_{0,95}$	4,323	$TiC_{1,0}$
Ti+11% C	10,6	0,2	$TiC_{0,47}$	4,294	$TiC_{0,47}$

¹ Об этом, например, говорит экспериментально определенное значение $E = 60$ ккал/моль [4, 5], что хорошо соответствует данным [6] для энергии активации диффузии углерода в слое карбида титана.

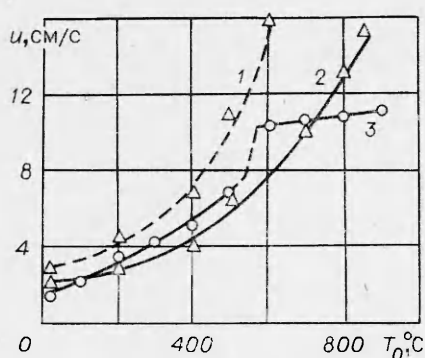


Рис. 3. Зависимость скорости горения от начальной температуры. 1, 2 — пересчитанные с учетом удлинения образцов и наблюдаемые скорости для смеси Ti+20% C; 3 — Ti+11% C.

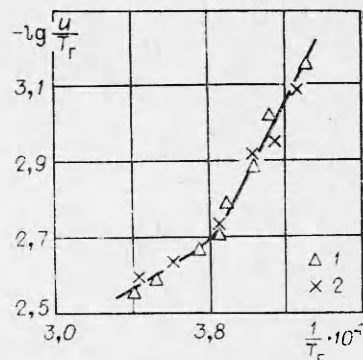


Рис. 4. Зависимость скорости горения смеси Ti+11% C от максимальной температуры. 1 — неразбавленная смесь; 2 — степень разбавления $\alpha=0,1$.

На рис. 2 представлен характер объемных изменений прореагировавших образцов в зависимости от начальной температуры T_0 . Видно, что при горении смеси I происходит существенное увеличение длины образца. Наоборот, взаимодействие смеси II, начиная с температур подогрева $T_0 \geq 500^\circ\text{C}$, приводит только к уменьшению диаметра образца. Такая усадка прореагировавших образцов может быть результатом того, что конечным продуктом взаимодействия смеси состава II становится раствор углерода в жидком титане, поскольку при $T_0 \geq 500^\circ\text{C}$ конечная температура во фронте, как показали измерения, повышается до $T_r \geq T_{\text{пл}} \approx 2500^\circ\text{C}$.

Влияние начальной температуры на скорость горения исследуемых смесей показано на рис. 3. Видно, что наблюдаемая скорость горения смеси состава I монотонно возрастает с ростом T_0 . Штриховая кривая на рис. 3 представляет пересчитанную зависимость $u(T_0)$ с учетом удлинения образцов по формуле $u_b = u(1 + \Delta l/l_0)$ [12]. Качественно по-иному ведет себя кривая $u(T_0)$ для нестехиометрической смеси, которая показывает, что чувствительность скорости горения к изменению T_0 остается примерно такой же, как и у смеси состава I только до $T_0 = 500^\circ\text{C}$. При $T_0 \geq 500^\circ\text{C}$ зависимость $u(T_0)$, как следует из рис. 3, гораздо слабее. Последнее можно объяснить переходом ведущей роли в процессе горения от стадии карбидизации к стадии растворения, энергия активации которой значительно ниже энергии активации твердофазной диффузии.

Справедливость предположения о смене ведущей стадии при горении нестехиометрической смеси подтверждается рис. 4, на котором представлена зависимость $u(T_r)$ в координатах $\lg(u/T_r) - 1/T_r$. Видно, что экспериментальные точки укладываются на две прямые с разными углами наклона. Обработка данных по методу наименьших квадратов с учетом дисперсии экспериментальных точек вокруг интерполирующих прямых для доверительной вероятности 0,95 [11] позволила оценить энергии активации ведущих стадий. Для области $T_r = 2040 \div 2320^\circ\text{C}$ $E = 76 \pm 10$ ккал/моль, что удовлетворительно согласуется с данными [4–6] для твердофазной диффузии углерода в слое карбида титана. В области $2400 < T_r < 2700^\circ\text{C}$ ($T_0 \geq 500^\circ\text{C}$) $E = 28 \pm 8$ ккал/моль. Такая величина вполне может соответствовать энергии активации диффузии углерода в жидком титане.

Полученные данные позволяют полагать, что вероятный механизм взаимодействия титана с углеродом в волне горения можно представить в виде двух последовательных стадий: 1) образование карбидного слоя переменного состава на границах раздела фаз посредством реакционной диффузии углерода через слой TiC, 2) растворение углерода из карбид-

ной фазы в жидком титане. В зависимости от состава исходной смеси и соотношения между конечной температурой во фронте и температурой в точке ликвидуса (см. рис. 1) для данного состава каждая из стадий может быть ведущей. Судя по данным [4] и зависимости $u(T_0)$, для смеси состава I (см. рис. 3) смены стадий не происходит, и процесс горения в интервале $20 < T_0 < 900^\circ\text{C}$ определяется стадией карбидизации. Определяющее действие стадий растворения реализуется при горении подогретых нестехиометрических смесей, когда максимальная температура во фронте такова, что конечное состояние вещества в волне горения представляет собой раствор углерода в жидком титане. В последнем случае образование нестехиометрического карбида титана как целевого продукта реакции происходит после прохождения волны горения путем кристаллизации из остывающего жидкого раствора.

Заметим также, что факт перехода от режима твердофазной к режиму жидкофазной диффузии ранее обнаружен на системе Ni—Al [13]. Авторами [13] показано, что при различных T_r ведущими стадиями горения смеси никеля с алюминием может быть как процесс реакционной диффузии Ni через слой NiAl ($E = 33,4$ ккал/моль), так и процесс растворения никеля в жидком алюминии ($E = 18,1$ ккал/моль).

Поступила в редакцию
28/VIII 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Хайкин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
2. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6.
3. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов и др. ФГВ, 1978, 14, 5.
4. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
5. Т. С. Азатян. Канд. дис. Черноголовка, 1978.
6. В. С. Дергунова, Ю. В. Левинский и др. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М.: Металлургия, 1975.
7. Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков, Ю. М. Максимов. ФГВ, 1981, 17, 4.
8. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5.
9. С. К. Долуханян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 3.
10. Э. Стормс. Тугоплавкие карбиды. М.: Мир, 1970.
11. А. Н. Зайдель. Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974.
12. А. Г. Мержанов. Горение пиротехнических составов титана и бора. Препринт. Черноголовка, 1978.
13. Ю. С. Наибороденко, В. И. Итин. ФГВ, 1975, 11, 3.

ОПТИМАЛЬНАЯ СХЕМА ДВУХСТАДИЙНОГО СЖИГАНИЯ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

Т. И. Алексеева, Л. В. Каченова, Л. М. Новиков

(Москва)

В топочной технике двух- и многоступенчатая подача воздуха используется как гибкий способ регулирования теплового режима в камерах сгорания. Применяемые способы ступенчатого ввода воздуха [1, 2] отработаны опытным путем и носят частный характер (например, для выравнивания полей температур перед турбиной газотурбинных установок), не решая проблемы минимизации длины камеры сгорания.

В данной работе на упрощенной модели камеры сгорания (адиабатический реактор идеального вытеснения с байпасом, работающий в ре-