

КОНВЕКТИВНЫЙ И КОНДУКТИВНЫЙ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti–C–B. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООБМЕНА ФИЛЬТРУЮЩЕГОСЯ ГАЗА С ГРАНУЛАМИ

© 2024 г. Р. А. Кочетков, Б. С. Сеплярский*, Д. С. Васильев**

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черногловка, Россия*

**E-mail: seplb1@mail.ru*

***E-mail: d.s.vasilyev@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 06.07.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Проведены исследования закономерностей горения системы $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$ насыпной плотности в порошковом и гранулированном виде. Показано, что зависимость скорости горения порошковой смеси от содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$ имеет немонотонный характер, что связано с влиянием примесного газовыделения на процесс горения. Для гранулированной смеси получена монотонная зависимость, имеющая два характерных участка. Увеличение скорости горения при содержании $(\text{Ti} + 2\text{B}) > 60$ мас. % позволило сделать вывод о смене кондуктивного режима горения на конвективный. Для конвективного режима горения показано, что уменьшение содержания газифицирующейся добавки в смеси (грануляция этиловым спиртом) приводит к неожиданному результату: увеличению скорости горения системы для составов $x = 90$ и 100 мас. %. Для составов с содержанием $(\text{Ti} + 2\text{B}) > 60$ мас. % впервые определена скорость горения при отводе примесного газа через боковую поверхность образца. Это позволило исключить влияние конвективного теплопереноса и определить скорость горения вещества внутри гранул. Совокупность имеющихся экспериментальных данных и результаты проведенных расчетов показали, что критическим условием перехода горения в конвективный режим для гранул диаметром 1.7 мм отвечает состав при $x = 60$ мас. %, а для гранул диаметром 0.6 мм – при $x = 80$ мас. %. Установлено значительное различие расчетных и экспериментальных коэффициентов теплообмена газового потока с гранулами в конвективном режиме горения. Основной причиной отличия является химически активная среда исследуемых составов.

DOI: 10.31857/S0040364424010117

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко развивается направление получения функциональных керамоматричных композиционных порошков. К перспективным, с точки зрения совокупности физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик, относится система $\text{TiC}-\text{TiB}_2$ [1–4]. Однако существует множество технологических трудностей получения сложных композиционных составов традиционными методами порошковой металлургии. К одному из многообещающих методов, позволяющих получать сложные композиционные порошковые материалы, относится самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [5–6].

По мере развития теоретических представлений о механизмах горения конденсированных СВС-смесей сформировалось устойчивое мнение о “безгазовой” природе “твердопламенного горения” [7–10]. Отметим, что термин “безгазовое горение” в литературе трактуется по-разному. Во-первых, “безгазовым горением” называется горение, при котором выделяющийся примесный и адсорбированный газ (ПГ) не участвует в химической реакции с исходными реагентами [5]. Во-вторых, считается, что из-за небольшого массового содержания ПГ в порошковых смесях ($1-2$ мас. %), в соответствии с теоретическими представлениями, ПГ не оказывает влияния на скорость распространения видимого фронта горения, а следовательно, и на фазовый состав конечных продуктов [8].

В соответствии с классической теорией “безгазового горения” скорость фронта экспоненциально зависит от температуры, а механизм передачи тепла в волне горения является кондуктивным [7–10]. Эта теория никак не учитывает влияние ПГ на процесс горения. Однако экспериментальные данные различных исследователей показали, что ПГ может оказывать существенное влияние на скорость фронта горения [11–13].

Объяснить влияние ПГ в процессе СВС позволила конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ). В рамках этой модели скорость горения определяется скоростью перемещения слоя расплава под действием капиллярных сил и разности давлений примесных газов перед и за слоем расплава [11, 14, 15]. ККМГ расширила понимание роли и механизмов действия ПГ на процесс горения. В соответствии с ККМГ грануляция порошковой шихты позволяет снизить (нивелировать) влияние ПГ на скорость фронта горения [16, 17]. Неожиданным результатом исследований горения гранулированных смесей стало обнаружение конвективного режима горения в Ti-содержащих смесях, вызванного примесным газом [17–19]. В настоящее время остаются малоизученными необходимые и достаточные условия для реализации конвективного режима горения, его закономерности и механизмы.

Скорость фронта волны горения в потоке газа принято рассчитывать по теории фильтрационного горения (ТФГ) с одготемпературной или двухтемпературной моделью [9, 20]. По ТФГ предполагаются полный прогрев конденсированной фазы в волне горения и отсутствие распределения температуры по объему частиц с кондуктивным механизмом передачи тепла между гранулами. Конвективный режим горения имеет качественно другой механизм – горячий спутный поток “активного” газа нагревает/поджигает только поверхность гранулы, что способствует более высокой скорости распространения видимого фронта горения. Точные теоретические расчеты коэффициента теплообмена горячего газа в гранулированной среде весьма сложны из-за динамической природы процесса горения и быстрого изменения теплофизических параметров системы. Несмотря на эти трудности, авторы работы [19], используя экспериментальные данные для смесей $Ti + xC$, провели расчет коэффициента теплообмена. Было установлено, что полученные значения на порядок превышают результаты расчетов по формулам из существующей литературы [21]. Аналогичные результаты представлены в [22].

Анализ научной литературы показал, что работ по изучению закономерностей горения системы $Ti-C-B$ немного [23, 24]. В [23] изучались химический и фазовый состав продуктов горения

$(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$ в широком диапазоне изменения x , а также зависимость скорости горения от состава. Зависимость имеет выраженный минимум в точке $70\%(Ti + C) - 30\%(Ti + 2B)$. В рамках теоретических представлений, основанных на кондуктивном механизме передачи тепла в волне горения, объяснить наличие минимума скорости горения авторам не удалось.

В [24] исследовались закономерности той же системы $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$. Наблюдался минимум значения скорости фронта горения, но уже на составе $60\%(Ti + C) - 40\%(Ti + 2B)$. Чтобы объяснить такой результат, в ряде экспериментов авторы заменяли аморфный углерод (сажу) и бор на их кристаллические модификации. Исследователи пришли к выводу, что важный вклад при горении этой системы вносит стадийность процесса тепловыделения взаимодействия $Ti + C$ и $Ti + 2B$. Предполагалось, что одна из реакций происходит за видимым фронтом горения, поэтому скорость определялась не суммарным тепловыделением двух реакций, а только той, которая являлась ведущей, из-за чего скорость горения падала. Однако остался невыясненным вопрос, как добавка более быстрого горящего состава $Ti + 2B$ к $Ti + C$ приводила к уменьшению скорости горения.

Авторы работы [25] выдвинули гипотезу о существовании универсального эффекта снижения скорости горения (минимума) для систем $2M + aX + bY = MX_a + MY_b$, где M – металлический реагент (Ti, Zr, Hf, N и т.д.), а X и Y – реагенты, которые образуют прочную связь с M и обладают слабой реакционной способностью по отношению друг к другу (например, $C-Si, C-B, C-Al, Si-B, B-Al$ и др.). Однако экспериментальная проверка этой гипотезы в научной литературе отсутствует.

Целями настоящей работы являются:

- установление зависимости скорости горения от состава для порошковых и гранулированных смесей $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$ насыпной плотности;
- установление границ реализации кондуктивного и конвективного режимов горения гранулированной смеси путем анализа результатов экспериментальных данных и теоретических расчетов;
- верификация полученных значений примесного газовойделения с использованием экспериментальных данных;
- объяснение причины несоответствия значений коэффициентов межфазового теплообмена в химически активных средах, определенных на основе экспериментальных данных и рассчитанных по известным из литературы формулам.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА
ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

В работе использовались полидисперсный порошковый титан марки ПТМ-1 (размер частиц: <105 мкм – 50 мас. %, <169 мкм – 90 мас. %), сажа П-803 (1–2 мкм), бор аморфный Б-99А (<2.35 мкм – 50 мас. %, <13 мкм – 90 мас. %).

Методика гранулирования исходной порошковой смеси выглядит следующим образом: сначала исходная порошковая смесь составов $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$ при $x = 20, 30, 40, 60, 80, 90, 100$ мас. % в течение 4 ч перемешивалась в гравитационном смесителе, после чего подготовленная шихта смешивалась с 4%-ным раствором поливинилбутирала (ПВБ) в этиловом спирте. Полученная масса протиралась через лабораторное сито с ячейкой 1.6 мм. Затем сформированные гранулы высушивались на воздухе в течение 10–12 ч и отсеивались на вибросите для получения гранул необходимых размеров. Содержание поливинилбутирала в сухой смеси не превышало 1 мас. %. Для смеси $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$ при $x = 60, 80, 90, 100$ мас. % также изготавливались гранулы без добавления ПВБ с использованием только этилового спирта. В работе использовались гранулы двух фракций: мелкие 0.4–0.8 мм и крупные 1.4–2 мм. Для проведения расчетов за характерный размер гранул принималось среднее арифметическое значение границ фракций 0.6 и 1.7 мм. Эксперименты по изучению закономерностей

горения проводились на оригинальной установке (рис. 1).

Методика проведения экспериментов была следующая. Порошковая или гранулированная смесь засыпалась в кварцевую трубку (внешний диаметр – 20 мм, высота – 90 мм, толщина стенок – 2 мм, высота засыпки – 40–50 мм), в один конец которой предварительно была вставлена подложка (металлическая сетка со слоем минеральной ваты (Al_2O_3) толщиной 10–12 мм). Далее трубка закреплялась между двух уплотнительных элементов из вакуумной резины, что позволяло избежать попадания воздуха в кварцевую трубку в процессе горения. Инициирование процесса горения осуществлялось сверху тепловым импульсом от вольфрамовой спирали. Для исключения усадки несгоревшей части засыпки и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продувался потоком аргона при перепаде давления 1 атм.

Эксперименты по горению гранулированной смеси проводились двумя различными способами: в спутном режиме фильтрации ПГ и при отводе ПГ через боковую поверхность образца. При спутном режиме фильтрации выделяющийся в процессе горения примесный газ движется через несгоревшую часть образца по направлению фронта волны горения и обеспечивает конвективный теплоперенос потоком газа. Для отвода ПГ через боковую поверхность образца гранулированная смесь помещалась внутрь вставки из

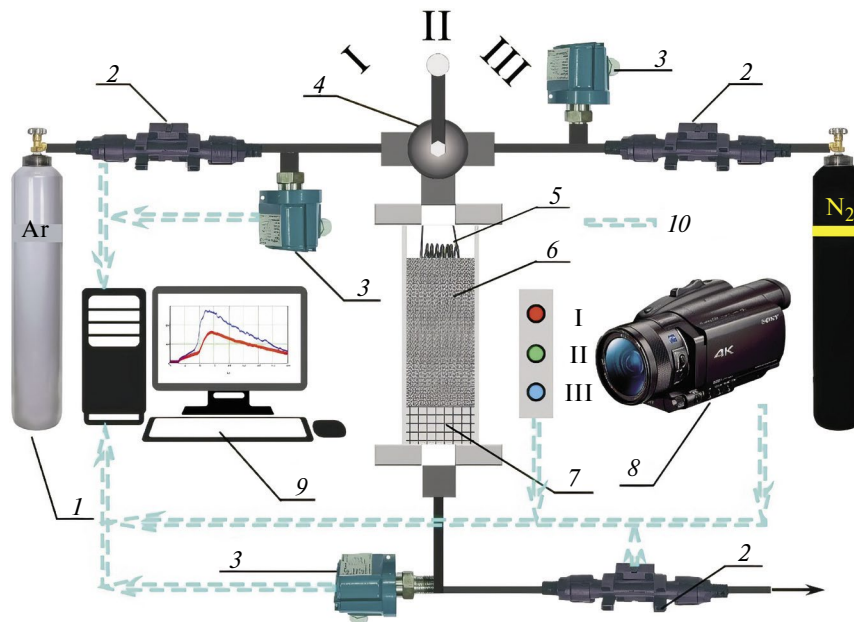


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргоном, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа (I – азот, II – аргон, III – подача перекрыта), 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта, 7 – подложка, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры, 10 – шина передачи данных.

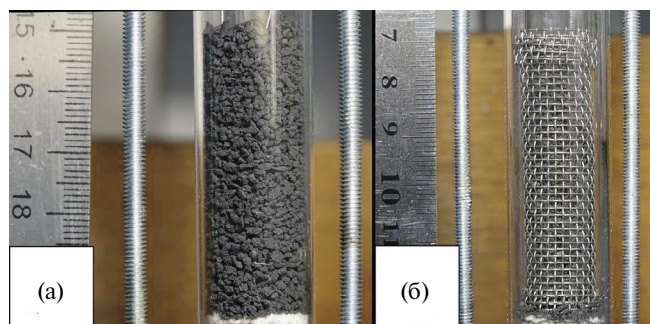


Рис. 2. Внешний вид кварцевой трубки: с гранулированной шихтой (а) и с гранулированной шихтой внутри вставки из металлической сетки (б).

металлической сетки, которая создавала зазор около 1.5 мм между стенкой кварцевой трубки и шихтой (рис. 2), что обеспечивало отвод ПГ в зазор. При такой организации процесса сжигания можно не учитывать конвективный теплоперенос потоком газа при анализе распространения волны горения.

Процесс горения записывался на цифровую видеокамеру SONY FDR AX-700 (скорость съемки – 100–250 кадр/с). При последующей покадровой обработке видеозаписей рассчитывалась скорость видимого фронта горения. Значения скоростей горения являются средними по данным 3–4 экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10%.

Распределение по размеру используемых порошковых материалов определялось на лазерном анализаторе Microsizer-201С. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза горением выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Дифрактограммы были получены в режиме ступенчатого сканирования в диапазоне углов 20° – 80° . Результаты анализировались по базе данных PDF-2. Адиабатическая температура горения смесей рассчитывалась с использованием программного комплекса THERMO¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для краткости изложения исходные составы характеризуются по массовому содержанию $\text{Ti} + 2\text{B}$, исключения составляют лишь составы 100%($\text{Ti} + \text{C}$) и 100%($\text{Ti} + 2\text{B}$), которые обозначены $\text{Ti} + \text{C}$ и $\text{Ti} + 2\text{B}$. Например, состав 40%($\text{Ti} + \text{C}$) – 60%($\text{Ti} + 2\text{B}$) имеет обозначение 60($\text{Ti} + 2\text{B}$).

На рис. 3 представлен график зависимостей скоростей горения порошковых и гранулированных

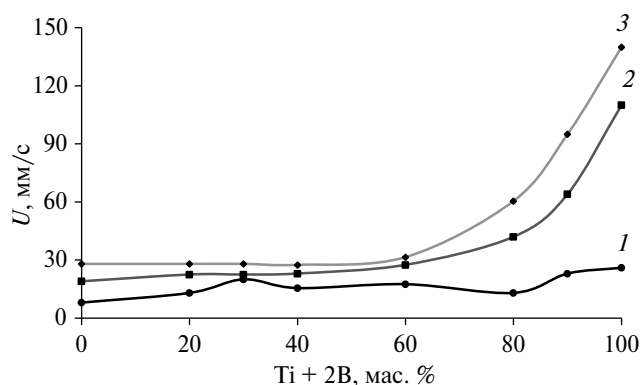


Рис. 3. Зависимости скорости горения порошковых (1) и гранулированных смесей фракций $d = 0.6$ (2) и 1.7 мм (3) от массового содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$.

смесей насыпной плотности от массового содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$ в исследуемом диапазоне.

Для порошковой смеси (кривая 1) увеличение содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$ способствует повышению скорости горения относительно смеси $\text{Ti} + \text{C}$ во всем изученном диапазоне. Однако зависимость имеет немонотонный характер. Из литературных данных известно, что скорость горения смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$ в разы выше скорости горения $\text{Ti} + \text{C}$ [23, 24]. Также экспериментально установлено, что при горении смеси $\text{Ti} + \text{C}$ выделяется 20 – $40 \text{ см}^3/\text{г}$ ПГ [10], а в системе $\text{Ti} + 2\text{B}$ – около 80 – $100 \text{ см}^3/\text{г}$ [26], при этом более 90% объема ПГ – водород [27]. При повышении содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$ количество ПГ в общей смеси увеличивается. Учесть влияние примесного газа на скорость горения в порошковой смеси не представляется возможным, так как оно в соответствии с ККМГ зависит от перепада давления перед и за фронтом горения, величина которого неизвестна. Поэтому описать с единых позиций зависимость скорости горения для порошковых смесей не удается.

Зависимости скорости горения гранулированной смеси от массового содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$ имеют кардинально другой характер (кривые 2 и 3). Во-первых, скорость растет монотонно при увеличении содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$ в смеси. Во-вторых, весь диапазон изменения массового содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$ можно разделить на два участка: $x < 60 \text{ мас. \%}$, $x \geq 60 \text{ мас. \%}$. Объяснить полученные результаты в рамках классической кондуктивной теории “безгазового горения” [10] невозможно, так как экспериментальные температуры T_c горения изучаемых смесей различаются незначительно: T_c для составов $\text{Ti} + \text{C}$, 60($\text{Ti} + 2\text{B}$) и $\text{Ti} + 2\text{B}$ составляет 2720, 2630, 2800 К соответственно. Результаты РФА показали, что продукты горения для всех исследуемых смесей состоят из двух фаз – TiC и TiB_2 , что соответствует результатам термодинамических расчетов по программе THERMO. В работе [20] установлено, что гранулированная

¹<http://www.ism.ac.ru/>

смесь состава Ti + C, полученная при аналогичных условиях (т.е. при использовании таких же порошков титана и сажи, по той же методике получения гранул и в тех же условиях проведения эксперимента) горит по кондуктивному механизму. Можно допустить, что и гранулированные составы $x < 60$ мас. % имеют аналогичный механизм распространения фронта, как и Ti + C, поскольку скорости для этих составов отличаются незначительно. Следовательно, для гранулированных смесей состав 60(Ti + 2B) является пограничным для кондуктивного режима, поскольку дальнейшее увеличение содержания Ti + 2B приводит к значительному росту скорости горения, что может свидетельствовать об изменении механизма горения на конвективный [17].

Помимо увеличения скорости горения для смесей 80(Ti + 2B), 90(Ti + 2B) и Ti + 2B в процессе синтеза, наблюдался еще один экспериментально установленный факт вероятной смены механизма горения с кондуктивного на конвективный. Отмечено, что в нижнем торце установки уплотнительный элемент из вакуумной резины воспламенялся через несколько секунд после завершения синтеза, чего не происходило с составами $x \leq 60$ мас. %. Воспламенение уплотнительного элемента возможно только при наличии достаточного количества горячего примесного газа, выделяющегося за видимым фронтом горения.

Для того чтобы проверить, является ли примесный газ причиной резкого увеличения скорости горения составов $x > 60$ мас. %, для гранулированной смеси проведены дополнительные эксперименты с использованием металлической сетки для отвода ПГ (см. рис. 2). Предполагается, что отвод газа из фронта горения через боковую поверхность образца с последующим его течением вдоль стенок кварцевой трубки минимизирует влияние спутного потока ПГ. Это позволит определить кондуктивную скорость горения, т.е. скорость горения без влияния теплопереноса спутным потоком газа. Результаты экспериментов показали, что в данных условиях скорость горения смесей для обеих фракций гранул значительно снизилась (рис. 4).

Объяснить причину увеличения скорости горения составов 80(Ti + 2B) и Ti + 2B в условиях

спутной фильтрации ПГ можно, если подробнее рассмотреть процесс нагрева гранулы потоком ПГ во фронте горения при конвективном режиме (рис. 5). В масштабе каждой гранулы структура фронта горения является двумерной: видимый фронт горения идет по поверхности гранулы, а фронт прогрева гранулы распространяется от поверхности к центру. Одновременно происходят разложение ПВБ и выделение примесного газа в прогретом слое гранулы. Толщина этого слоя h к моменту воспламенения зависит от скорости горения вещества внутри гранулы u_{com} . По известной методике [28, 29], зная экспериментальные скорости горения гранулированной смеси для двух фракций разного размера в кондуктивном режиме (т.е. по значениям скоростей горения смесей во вставке из металлической сетки), можно найти скорость горения вещества внутри гранулы u_{com} и время воспламенения гранулы от гранулы τ_{ig} . Результаты расчета представлены в табл. 1.

Механизм выделения примесного газа именно за видимым фронтом горения становится более понятным, если провести численные оценки времени воспламенения t_{ig} и времени тепловой релаксации гранулы t_h . Время воспламенения гранулы в конвективном режиме можно оценить (оценка сверху) как

$$t_{ig} = \frac{d}{U},$$

где U – экспериментальная скорость горения гранулы, d – диаметр гранулы.

Время воспламенения для 80(Ti + 2B) при $d = 1.7$ мм составило 0.028 с, а для Ti + 2B – 0.012 с. При $d = 0.6$ мм время воспламенения для 80(Ti + 2B) составило 0.014 с, а для Ti + 2B – 0.0055 с.

Время тепловой релаксации гранул можно оценить по формуле

$$t_h = \frac{r^2}{a},$$

Таблица 1. Сводная таблица экспериментальных данных и результатов расчетов

Состав	U , мм/с		U_0 , мм/с		u_{com} , мм/с	τ_{ig} , мс	c_s , Дж/кг К	V , см ³ /г	G , кг/м ² с		$w_H \times 10^{-3}$
	d , мм								d , мм		
	0.6	1.7	0.6	1.7					0.6	1.7	
60(Ti + 2B)	27.5	31.5	22	24	27	3.5	630	90	0.2	0.23	8.2
80(Ti + 2B)	42	60.5	29	35	42	5.5	650	111	0.37	0.53	9.7
Ti + 2B	110	140	50	75	100	6.2	675	130	1.14	1.45	12

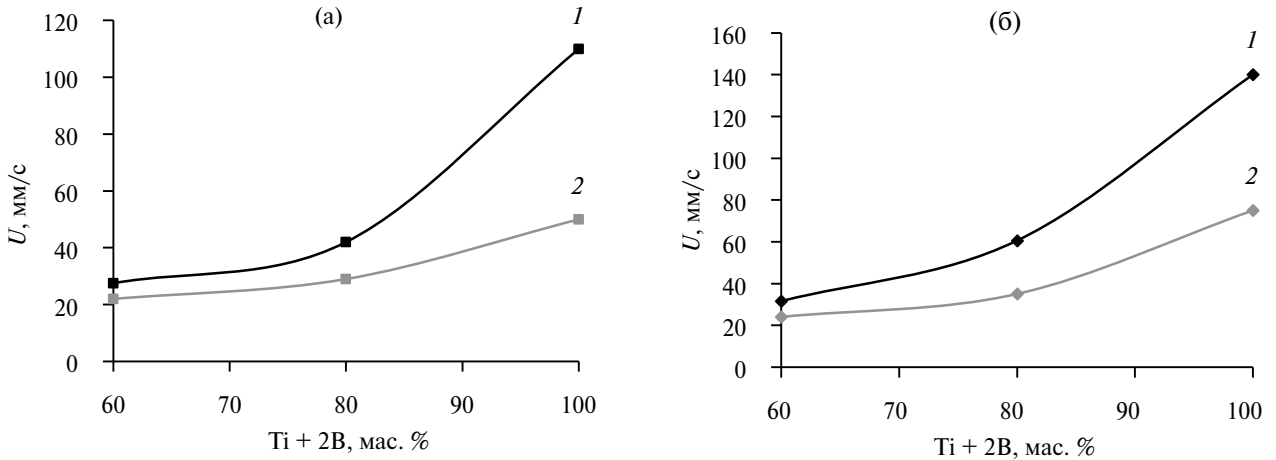


Рис. 4. Зависимости скорости горения гранулированных смесей двух фракций при изменении содержания $Ti + 2B$ в спутном режиме ПГ (1) и с отводом ПГ (2): (а) – $d = 0.6$ мм, (б) – 1.7.

где $r = d/2$, a – коэффициент температуропроводности гранулы ($a = 10^{-6}$ м²/с [30]).

Для $d = 1.7$ мм время тепловой релаксации составляет 0.72 с, а для $d = 0.6$ мм – 0.09 с. Оценки показывают, что для исследуемых смесей $t_h \gg t_{ig}$, следовательно, к моменту воспламенения прогревается только поверхностный слой гранулы. Таким образом, необходимое условие для реализации

конвективного режима выполняется. Также отсюда следует, что основная масса ПВБ внутри гранулы не успевает разложиться в видимом фронте горения.

Возникает вопрос, может ли конвективный режим горения, наблюдаемый в смесях 80($Ti + 2B$) и $Ti + 2B$, быть обусловлен газообразными продуктами разложения поливинилбутираля, как указано в работе [18]. Для проверки этой гипотезы подготовлены гранулы составов 60($Ti + 2B$), 80($Ti + 2B$), 90($Ti + 2B$) и $Ti + 2B$ без использования ПВБ (гранулирование этиловым спиртом).

Оказалось, что в отсутствие ПВБ скорость горения составов 80($Ti + 2B$) возросла незначительно: с 42 до 49 мм/с и с 60.5 до 61 мм/с для гранул размером $d = 0.6$ и 1.7 мм соответственно. А для гранулированного состава 90($Ti + 2B$) скорость горения существенно возросла: с 64 до 87 мм/с для гранул размером $d = 0.6$ мм и с 95 до 125 мм/с для $d = 1.7$ мм. Аналогичные результаты получены для смеси $Ti + 2B$: скорость горения возросла с 110 до 195 мм/с и с 140 до 220 мм/с для гранул размером $d = 0.6$ и 1.7 мм соответственно (рис. 6).

Такой неожиданный эффект увеличения скорости горения при уменьшении количества выделяющегося ПГ может быть связан с более длительным процессом зажигания гранул, содержащих некоторое количество времени и тепла на процесс разложения ПВБ в поверхностном слое гранулы, и только после этого происходит воспламенение вещества гранул.

Совокупность полученных результатов показывает, что основной причиной реализации конвективного режима горения является именно примесный газ, основная масса которого приходится на водород [27]. В дальнейших расчетах

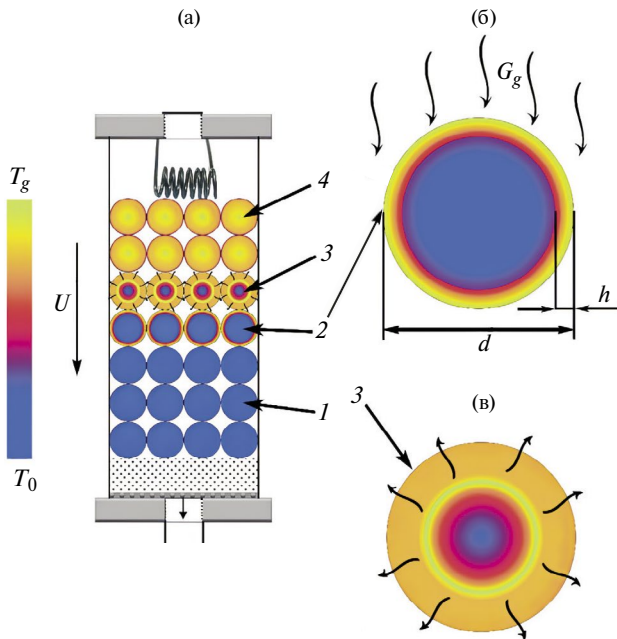


Рис. 5. Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме (а), разреза гранулы на стадии воспламенения (б) и горения (в): 1 – исходные гранулы, 2 – гранулы во фронте воспламенения, 3 – горящие гранулы, 4 – сгоревшие гранулы; стрелки – направления движения примесного газа.

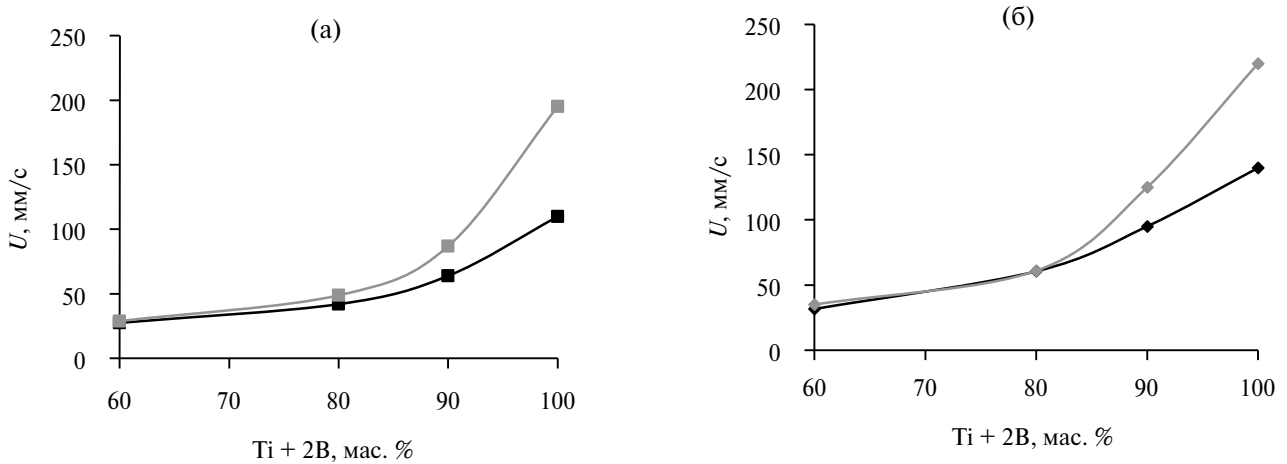


Рис. 6. Зависимости скорости горения гранулированных смесей при изменении содержания Ti + 2B: 1 – грануляция без ПВБ, 2 – с добавкой ПВБ; (а) – $d = 0.6$ мм, (б) – 1.7.

считается, что весь примесный газ приходится на водород.

Определим критическое значение содержания Ti + 2B, при котором происходит переход в конвективный режим горения, что позволит рассчитать содержание примесного водорода на грамм смеси.

Логика выбора критического значения содержания Ti + 2B в смеси и размера гранул, для которых ведется расчет примесного газовыделения на грамм смеси, обосновывается следующим образом. Во-первых, необходимо определить критическое значение перехода в конвективный режим в смеси в диапазоне от 60(Ti + 2B) до 80(Ti + 2B). Во-вторых, необходимо определить минимальное количество газа в смеси, которое бы позволило объяснить имеющиеся экспериментальные результаты. Этим условиям отвечает нахождение массовой доли газа в смеси w_H в критических условиях по экспериментальным данным для крупных гранул.

Действительно, в критических условиях, согласно [18], имеет место следующее балансное соотношение для определения количества примесного газа на грамм смеси, которое необходимо для реализации прогрева горячим газом до температуры воспламенения слоя толщиной h :

$$(T_g - T_{ig})Uw_H\rho_s c_g = (T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s \frac{3h}{r}, \quad (1)$$

где T_g – температура газа; T_{ig} – температура воспламенения гранулы; T_0 – начальная температура; U – экспериментальная скорость горения гранул; h – глубина слоя, который необходимо нагреть до температуры воспламенения потоком ПГ ($h = a/u_{com}$); w_H – массовая доля водорода в исходной смеси; c_g – теплоемкость газа; ρ_s – насыпная

плотность; c_s – удельная теплоемкость пористого вещества.

Как видно из (1), количество газа для смесей одинакового состава, т.е. при одинаковом значении h для использованных в экспериментах размеров гранул (1.7 и 0.6 мм), отличается почти в три раза.

Оценим минимальный объем водорода на грамм смеси, необходимый для нагрева поверхностного слоя гранулы толщиной h до температуры воспламенения при содержании Ti + 2B в смеси, соответствующем переходу в конвективный режим горения.

Проведенные эксперименты показали (см. рис. 3), что состав 60(Ti + 2B) предположительно соответствует критическим условиям перехода горения в конвективный режим. Для этого состава $u_{com} = 27$ мм/с (см. табл. 1), а толщина прогреваемого слоя, необходимого для воспламенения гранулы, составила $h = 37$ мкм.

Известно, что взаимодействие титана с водородом не приводит к воспламенению смеси Ti + C [31], поэтому в качестве температуры воспламенения гранулы T_{ig} возьмем температуру плавления титана [32]. Удельная теплоемкость смесей c_s рассчитывалась по удельной теплоемкости составляющих компонентов Ti, C, B [32] и их содержаниям в смесях, насыпная плотность гранулированных смесей ρ_s определена экспериментально. Примем следующие значения величин, необходимых для расчета: $T_g = 3190$ К, $T_{ig} = 1933$ К, $T_0 = 300$ К, $c_s = 630$ Дж/(кг К), $\rho_s = 0.9$ г/см³, $c_g = 15 \times 10^3$ Дж/(кг К), $r = 0.85$ мм, $h = 37 \times 10^{-3}$ мм.

По (1) вычисляется массовая доля газа в смеси w_H по отношению к насыпной плотности гранулированной смеси ($w_H = 8.2 \times 10^{-3}$). Определим

объем водорода на грамм смеси в критических условиях $V_{кр} = w_H/\rho_H$, (где ρ_H – плотность водорода при нормальных условиях, $\rho_H = 0.09$ кг/м³ [32]): $V_{кр} = 90.5$ см³/г.

Известно, что в процессе горения из Ti + 2B выделяется в четыре раза больше газа, чем из Ti + C [10, 26], тогда объем примесного газа V в зависимости от массовой доли $x(\text{Ti} + 2\text{B})$ в смеси представим выражением:

$$V(x) = k3x/(100 + 1).$$

Используя значение объема газа на грамм смеси в критических условиях, можно определить k ($k = 32.3$ см³/г) и затем вычислить содержание водорода на грамм смеси для остальных значений x . Результаты вычислений представлены в табл. 1.

С учетом рассчитанных значений содержания водорода в смеси покажем, что ТФГ не дает удовлетворительного объяснения причины значительного увеличения скорости горения смесей 80(Ti + 2B) и Ti + 2B. Это позволит обосновать реализацию конвективного режима горения в этих смесях.

В соответствии с ТФГ максимальная скорость горения U_f при спутном потоке газообразных продуктов достигается, если весь примесный газ выделится за фронтом реакции [10]. В этом случае

$$U_f = U_0 + \frac{G_g c_g}{c_s \rho_s},$$

где U_0 – кондуктивная скорость фронта горения в отсутствие потока газа, G_g – массовый расход газа.

Если весь примесный газ выделяется за фронтом реакции, то массовый поток газа можно выразить формулой $G_g = U_f w_H \rho_s$. Тогда выражение для U_f принимает вид

$$U_f = \frac{U_0}{1 - \frac{w_H c_g}{c_s}}. \quad (2)$$

Результаты расчета по формуле (2), приведенные на рис. 7, показали, что для 60(Ti + 2B) при $d = 1.7$ мм (см. рис. 7б) выполняются необходимые условия реализации как конвективного, так и кондуктивного режимов горения, следовательно, критические условия перехода из одного режима горения в другой определены верно. Для составов 80(Ti + 2B) и Ti + 2B рассчитанные по ТФГ скорости горения U_f существенно меньше полученных в экспериментах U , поэтому можно считать, что для этих составов реализуется конвективный режим горения.

Проведем дополнительную проверку правильности выбранного размера гранул $d = 1.7$ мм для определения критических условий по соотношению (1). Для этого вычислим массовую долю водорода w_H^* для $d = 0.6$ мм того же состава, оставив остальные параметры неизменными: тогда $w_H^* = 23.2 \times 10^{-3}$. Рассчитаем скорости горения по ТФГ (2) с $w_H^* = 23.2 \times 10^{-3}$ для обоих размеров гранул и сравним с экспериментальными данными. Для $d = 1.7$ мм состава 60(Ti + 2B) экспериментально определенное значение скорости горения за счет потока ПГ (в спутном режиме горения) составляет 31.5 мм/с, а по результатам расчета по ТФГ – 53.3 мм/с. Для $d = 0.6$ мм этого же состава скорость в спутном режиме горения – 27.5 мм/с, а по результатам расчета по ТФГ – 48.8 мм/с. Следовательно, количество примесного газа в шихте, определенное по формуле (1) при использовании гранул с $d = 0.6$ мм, не соответствует полученным экспериментальным данным и критическим условиям, так как $U_f > U$. Поэтому в дальнейших расчетах для

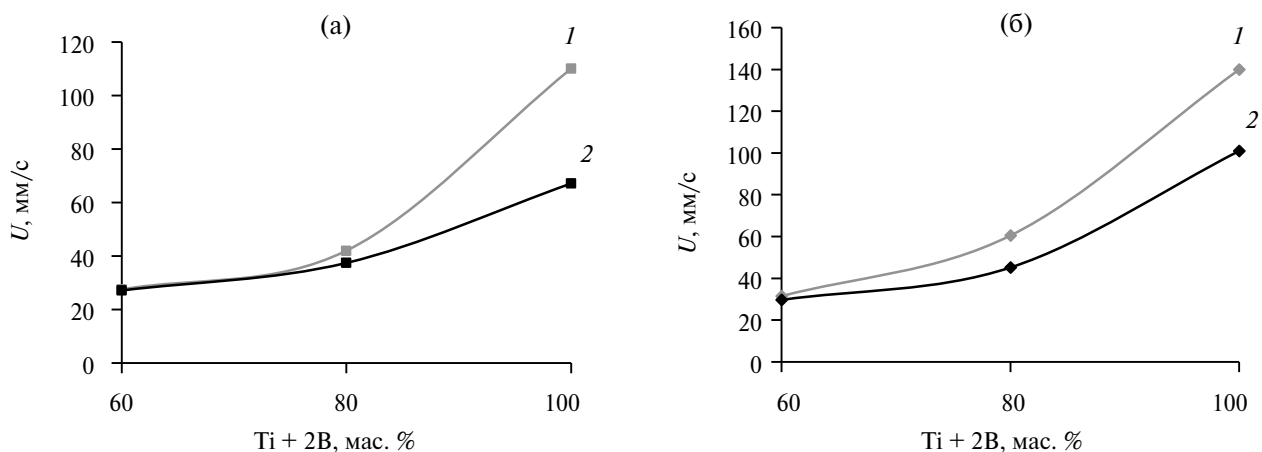


Рис. 7. Экспериментальные зависимости скоростей горения гранулированных смесей при изменении содержания Ti + 2B в спутном режиме (1) и рассчитанные по ТФГ (2): (а) – $d = 0.6$ мм, (б) – 1.7.

конвективного режима используются значения w_H , приведенные в табл. 1.

Зная количество примесного газа на грамм смеси и экспериментально определенную скорость горения гранулированных смесей, проверим, может ли рассчитанный по известным из литературы формулам коэффициент теплообмена между потоком газа и гранулированной смесью [21] обеспечить ту скорость нагрева поверхности гранулы, которая следует из экспериментальных данных.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООБМЕНА В КОНВЕКТИВНОМ РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ ЗА СЧЕТ ПОТОКА ПРИМЕСНОГО ГАЗА

Согласно [21] коэффициент теплообмена пористого вещества с газовым потоком описывается соотношениями

$$\begin{aligned} \alpha_h &= Nu \lambda_g / d; & (3) \\ Nu &= \frac{Re Pr^{1/3} \Psi(\varepsilon)}{4}, \\ Re &= \frac{G_g d}{(1 - \varepsilon) \mu}, \\ Pr &= \frac{c_g \mu}{\lambda_g}; \end{aligned}$$

$$\Psi(\varepsilon) = 0.508 - 0.56(1 - \varepsilon), \varepsilon < 0.4; \quad (4)$$

$$\Psi(\varepsilon) = 1 - 1.164(1 - \varepsilon)^{2/3}, \varepsilon > 0.4.$$

Здесь Nu – число Нуссельта, Re – число Рейнольдса, Pr – число Прандтля, λ_g – коэффициент теплопроводности водорода, μ – динамическая вязкость, $0 < \varepsilon < 1$ – открытая пористость конденсированной среды.

Подставляя выражение (4) в (3), получаем формулу для расчета коэффициента теплообмена [33]:

$$\alpha_h = \frac{1}{4} \rho_g G_g c_g Pr^{-2/3} (1 - \varepsilon)^{-1} \Psi(\varepsilon). \quad (5)$$

Для результатов расчетов α_h , приведенных в табл. 2, величина ε принималась равной 0.5, что соответствует данным работы [33], число Прандтля для водорода равно 0.7.

В конвективном режиме коэффициент теплообмена α^* между фильтрующимся примесным газом и гранулированной смесью может быть оценен с помощью экспериментальных данных по скоростям горения. С учетом того, что в конвективном режиме время зажигания t_{ig} намного меньше характерного времени прогрева гранулы t_h , для описания

изменения температуры поверхности во времени $T(0, t)$ становится возможным применение модели полубесконечного тела [34]:

$$\frac{T(0, t) - T_0}{T_g - T_0} = 1 - \phi\left(H \sqrt{\alpha^* t}\right), \quad (6)$$

где T_0 – начальная температура тела; T_g – температура нагретого газа; $\phi(\omega) = \exp(\omega^2)(1 - \operatorname{erf}(\omega))$ – табличная функция; $H = \alpha^* / \lambda_c$, λ_c – коэффициент теплопроводности гранулы. В конвективном режиме перенос тепла газом происходит по направлению движения фронта горения вдоль поверхности гранулы, а прогрев гранулы с поверхности внутрь обеспечивается кондуктивным механизмом (рис. 5). Поэтому для оценки времени зажигания используем значения времени воспламенения гранулы от гранулы τ_{ig} для кондуктивного режима горения (см. табл. 1).

Воспламенение гранулы в потоке примесного газа (водорода) происходит при нагреве ее поверхности до температуры плавления титана 1955 К [31]. Для смесей в качестве T_g берем адиабатическую температуру горения, рассчитанную в программе THERMO. Важно отметить, что коэффициент теплообмена и, следовательно, скорость горения в конвективном режиме зависят не только от максимальной температуры горения, как это имеет место в классической теории [9, 10], но и от температуры воспламенения гранулы [19].

Подставив в левую часть (6) значения $T(0, t) = 1955$ К, $T_0 = 300$ К и $T_g = 3190$ К, находим

$$\phi\left(H \sqrt{\alpha^* \tau_{ig}}\right) = 0.41.$$

По данным таблиц, этому значению функции соответствует значение аргумента

$$H \sqrt{\alpha^* \tau_{ig}} = 1.06.$$

Как и при расчетах, проведенных выше, $a = 10^{-6}$ м²/с, а коэффициент теплопроводности гранулы примем $\lambda_c = 1$ Вт/(м К) [35].

Результаты расчета теоретического коэффициента теплообмена α_h по уравнению (5) и экспериментального α^* по (6) для смесей $x \geq 60\%$ при $d = 1.7$ мм и для $x \geq 80\%$ при $d = 0.6$ мм представлены в табл. 2.

Коэффициент межфазового теплообмена α^* , рассчитанный на основе экспериментальных данных, значительно отличается от значений α_h , полученных с помощью теоретических формул. Это расхождение между расчетными значениями α^* и α_h показывает, что теоретические расчеты по формуле (5) не могут объяснить существование конвективного режима горения при высоком содержании $T_i + 2B$ в смеси.

Таблица 2. Теоретический α_h и экспериментальный α^* коэффициенты теплообмена гранулированных смесей $x \geq 60$ мас. %

Состав	α_h , Вт/(м ² К)	α^* , Вт/(м ² К)	Поправочный коэффициент
$d = 1.7$ мм			
60(Ti + 2B)	580	17 920	30.9
80(Ti + 2B)	1353	14 290	10.5
Ti + 2B	3683	13 460	3.65
$d = 0.6$ мм			
80(Ti + 2B)	939	14 290	15.2
Ti + 2B	2890	13 460	4.6

Такое сильное отличие коэффициента теплообмена газа с гранулированной смесью от теоретического расчета может быть связано с шероховатостью поверхности гранулы и случайным характером укладки гранул смеси, что обеспечивает быстрый прогрев поверхностного слоя потоком горячего газа и зажигание гранулы. Однако, по мнению авторов, основной причиной проявления несоответствия расчетных и экспериментальных результатов является тот факт, что метод расчета коэффициента теплообмена по Гольдштику предназначен для химически инертных пористых сред [21]. При использовании инертных гранул невозможно было бы увидеть такое значительное отличие от теоретического расчета, так как процесс теплообмена инертных гранул и потока газа продолжается до достижения гранулой температуры втекающего газа и может лимитироваться скоростью теплообмена внутри гранулы. В настоящих экспериментах среда химически активна, что приводит к появлению конвективного режима горения, который невозможен в засыпке из инертных гранул. После прогрева до температуры зажигания поверхностного слоя гранулы начинается горение вещества гранулы, и стадия инертного прогрева на этом заканчивается. Следовательно, в экспериментах с активными гранулированными смесями удалось определить коэффициент теплообмена между поверхностью гранул и фильтрующимся газом в условиях, когда внутренний теплообмен не является лимитирующей стадией. Такие условия характерны для реакторов с зернистым слоем катализатора, в которых осуществляются экзотермические реакции (например, реакции окисления).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что зависимость скорости горения порошковой смеси от содержания Ti + 2B имеет немонотонный характер,

что связано с влиянием примесного газовыделения.

Показано, что в гранулированных смесях системы $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$ при возрастании содержания $x \geq 60\%$ происходит смена кондуктивного механизма горения на конвективный.

Впервые обнаружено, что уменьшение содержания примесного газа за счет грануляции без ПВБ привело к значительному увеличению скорости горения для гранулированных составов 90(Ti + 2B) и Ti + 2B.

Совокупность имеющихся экспериментальных данных и проведенные расчеты показали, что критическим условиям перехода режима горения в конвективный отвечает состав 60(Ti + 2B).

Показано, что основной причиной реализации конвективного режима горения является именно примесный газ, основная масса которого приходится на водород.

Значения коэффициентов межфазового теплообмена, рассчитанные предложенным методом, в несколько раз превышают оценки по формулам для теплообмена газа в зернистой среде, известным из литературы.

Основной причиной отличия расчетных и экспериментальных коэффициентов теплообмена газового потока с гранулами является химически активная среда исследуемых составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vallauri D., Atias Adrian I.C., Chrysanthou A. TiC–TiB₂ Composites: A Review of Phase Relationships, Processing and Properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 8. P. 1697.
2. Matsuda T. Synthesis and Sintering of TiC–TiB₂ Composite Powders // Mater. Today Commun. 2020. V. 25. 101457.

3. *Brodkin D., Kalidindi S., Barsoum M., Zavaliangos A.* Microstructural Evolution During Transient Plastic Phase Processing of Titanium Carbide-Titanium Boride Composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. № 7. P. 1945.
4. *Qian J.C., Zhou Z.F., Zhang W.J. et al.* Microstructure and Tribo-mechanical Properties of Ti–B–C Nanocomposite Films Prepared by Magnetron Sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 270. № 25. P. 290.
5. *Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* Combustion for Material Synthesis. N.Y.: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2015. P. 424.
6. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* Self-propagating High-temperature Synthesis of Advanced Materials and Coatings // *Int. Mater. Rev.* 2017. V. 62. 1243291.
7. *Merzhanov A.G.* Solid Flames: Discoveries, Concepts, and Horizons of Cognition // *Comb. Sci. Technol.* 1994. V. 98. P. 307.
8. *Шкадинский К.Г., Струнина А.Г., Фирсов А.Н., Демидова Л.Д., Барзыкин В.В.* Математическое моделирование горения пористых малогазовых составов // *ФГВ.* 1991. Т. 27. № 5. С. 84.
9. *Aldushin A.P., Martemyanova T.M., Merzhanov A.G., Khaikin B.I., Shkadinskii K.G.* Propagation of the Front of an Exothermic Reaction in Condensed Mixtures with the Interaction of the Components Through a Layer of High-melting Product // *Combust. Exp. Shock Waves.* 1972. V. 8. № 2. P. 159.
10. *Мержанов А.Г., Мукасьян А.С.* Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
11. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I.* Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. Switzerland: Springer Int. Publ. AG, Cham., 2017.
12. *Кочетков Н.А., Сеплярский Б.С.* Влияние примесных газов на горение механически активированной смеси Ni + Al // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 1. С. 42.
13. *Vadchenko S.G.* Effect of Thermal Treatment in Vacuum on Ignition of Titanium Compacts in Hydrogen // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2010. V. 19. P. 206.
14. *Nikogosov V.N., Nersesyan G.A., Sherbakov V.A., Kharatyan S.L., Shteinberg A.S.* Influence of a Blowing Agent on Mechanism of Combustion and Degassing in a Titanium-carbon Black System // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1999. V. 8. № 3. P. 321.
15. *Сеплярский Б.С.* Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // *Докл. РАН.* 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
16. *Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A.* Granulation as a Tool for Stabilization of SHS Reactions // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2017. V. 26. № 2. P. 134.
17. *Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А., Ковалев И.Д.* Закономерности горения смеси Ti + TiC в спутном потоке азота // *ФГВ.* 2014. Т. 50. № 3. С. 61.
18. *Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г.* Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси (Ti + C) + xNi // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 3. С. 23.
19. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.* Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов Ti + xC (x > 0.5) в спутном потоке газа // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 9. С. 21.
20. *Алдушин А.П., Мержанов А.Г.* Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988.
21. *Гольдштик М.А.* Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск: ИТФ СОАН СССР, 1984.
22. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И.* Влияние размеров гранул Ti + C на закономерности горения в потоке азота // *ФГВ.* 2021. Т. 57. № 1. С. 65.
23. *Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П.* Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения // *ФГВ.* 1978. № 3. С. 70.
24. *Щербаков В.А., Путьюлин А.Н.* Особенности горения системы Ti–C–B // *ФГВ.* 1983. № 5. С. 108.
25. *Grigoryan H.E., Rogachev A.S., Sytshev A.E.* Gasless Combustion in the Ti–C–Si System // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1997. V. 6. № 1. P. 29.
26. *Vadchenko S.G.* Gas Release During Combustion of Ti + 2B Films: Influence of Mechanical Alloying // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2015. V. 24. P. 89.
27. *Nikogosov V.N., Nersesyan G.A., Shcherbakov V.A., Kharatyan S.L., Shteinberg A.S.* Influence of a Blowing Agent on Mechanisms of Combustion and Degassing in a Titanium–Carbon Black System // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1999. V. 8. P. 321.
28. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. и др.* Макрокинетический механизм горения порошковых и гранулированных смесей 5Ti + 3Si: влияние примесного газовыделения и размера частиц титана // *Хим. физика.* 2022. Т. 96. № 5. С. 660.
29. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Васильев Д.С.* Причина увеличения скорости горения порошковой смеси Ti + C при разбавлении медью // *ФГВ.* 2023. № 3. С. 100.

30. *Зенин А.А., Мержанов А., Несесян Г.А.* Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах // *ФГВ*. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
31. *Мартirosян Н.А., Долуханян С.К., Мержанов А.Г.* Экспериментальные наблюдения неединственности стационарных режимов горения в системах с параллельными реакциями // *ФГВ*. 1983. № 6. С. 22.
32. *Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братсковский А.М. и др.* Физические величины. Спр. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1232.
33. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И.* Экспериментально-теоретическое определение коэффициента межфазового теплообмена при горении гранулированной СВС-смеси в потоке газа // *ТВТ*. 2022. Т. 60. № 1. С. 81.
34. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967.
35. *Касацкий Н.Г., Филатов В.М., Найбороденко Ю.С.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1991.