

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ДАВЛЕНИЯ ПРИМЕСНОГО ГАЗА  
ПРИ ГОРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ  
В ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКЕ**

УДК 536.46

**М. А. Пономарев, Ю. А. Сапронов, А. С. Штейнберг**

**Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черноголовка**

*Предложена методика определения давления примесного газа в волне горения. Использовалась модельная смесь титана с сажей, запрессованная в цилиндрическую оболочку с относительной плотностью 0,62. При прохождении волны горения в момент равенства силы трения остатка образца о стенки оболочки силе, вызванной действием давления газа во фронте волны горения, в образце возникает разрыв и сдвиг несгоревшей части образца вдоль оболочки. По калибровке силы трения для образцов различной длины определялось давление, вызвавшее разрыв образца. Зависимость давления от удельного газовыделения шихты имеет монотонно возрастающий вид.*

Процесс твердофазного горения безгазовых СВС-систем нередко сопровождается значительным газовыделением в результате дегазации легколетучих примесей и адсорбированных газов, содержащихся в порошках исходных компонентов [1]. Дегазация оказывает значительное влияние на распространение волны горения, ее параметры, структуру и свойства конечного продукта. Возникновение больших давлений при проведении синтеза в замкнутом объеме ставит вопрос о безопасности эксплуатации реакторов, прессформ и т. п.

В работах [2–5] исследованы общие закономерности дегазации при горении СВС-составов. Влияние примесного газовыделения на образование трещин в реагирующей смеси, на газопроницаемость, макроструктуру, прочность конечного продукта отмечается в [2, 3, 6, 7] и др. Существенную роль играет процесс дегазации в технологии получения длинномерных СВС-изделий в жестких, газонепроницаемых в радиальном направлении формах [7]. В этом случае газовыделение влияет на очистку от примесей, возникновение разрывов и трещин в получаемых изделиях, на требования к материалу оболочки и ее прочности. При этом определяющими являются максимальное давление примесного газа в волне горения и особенности процесса фильтрации газа через конечный продукт и исходную смесь.

В перечисленных работах вопрос о величине давления примесного газа в волне горения, за исключением качественных рассуждений и оценки сверху максимального давления газа в закрытых порах, не получил должного развития. Это объясняется сложностью измерения давления газа в сравнительно узких зонах прогрева и химического взаимодействия в волне твердофазного горения. Цель данной работы — определение максимального (среднего по поперечному сечению) давления примесного газа в волне горения по величине усилия, оказываемого этим газом на образец вдоль его оси в заданном сечении при

осевой двухсторонней фильтрации. Знание этой величины важно для изучения механизма образования трещин в образцах при сжигании длинномерных образцов в цилиндрических формах.

Сущность предлагаемого способа состоит в определении давления, вызывающего поперечный разрыв в заключенном в оболочку образце и перемещение вдоль оболочки той части образца, которая расположена перед фронтом волны горения в момент возникновения разрыва. При прохождении волной горения начального участка образца давление газа, действующее на оставшуюся часть образца вдоль оси образца, уравновешено силой трения между боковой поверхностью образца и оболочкой. Сила трения пропорциональна длине образца и монотонно убывает по мере прохождения волны горения по образцу. Поэтому в том сечении образца, где сила трения сдвига остатка образца становится меньше давления газа, нарушается ее сплошность (образуется трещина) и происходит смещение ее части. Установление соответствия между длиной смещенной части и силой трения, препятствующей этому сдвигу, и позволяет определить искомую величину давления примесного газа.

В экспериментах в качестве модельной использовалась типичная для СВС смесь титана с сажей. При этом титан представлял собой смесь двух порошков марок ПТОМ — 70 % и ПТК — 30 %. Такое соотношение мелкого и крупного Тi было подобрано опытным путем так, чтобы избежать возникновения в исследуемых образцах разрывов и трещин, причины появления которых отличны от оговоренных выше. Чтобы удалить влагу, шихту сушили при  $T = 400$  К и  $p = 10^2$  Н/м<sup>2</sup> в течение 6 ч. Для экспериментов, в которых требовалось варьировать удельное газовыделение из смеси основного примесного газа (водорода), титан, содержащий этот газ, проходил термовакуумную обработку при температурах вплоть до 900 К и  $p = 10^1$  Н/м<sup>2</sup> в течение необходимого времени.

Шихту запрессовывали последовательно малыми порциями в калиброванные кварцевые трубки (длина  $L = 20$  см, диаметр  $d = 0,42$  см) с относительной плотностью 0,62 на автоматизированной лабораторной установке УНТ [8]. Толщина каждого спрессованного слоя  $\sim 200$  мкм, что позволяло достигать высокой однородности плотности ( $\sim 2$  %) по всей длине. Последнее обстоятельство исключительно важно для хорошей воспроизводимости экспериментальных результатов. Длина образца ( $l_0 < L$ ) варьировалась от 0,5 до 16 см. Ограничители на обоих торцах кварцевой трубки исключали вылет наружу исходной смеси и смещение вдоль оболочки продукта горения, но не препятствовали свободному истечению примесных газов из объема образца через оба конца трубки. Иницирование горения производилось вольфрамовой спиралью (рис. 1, а).

При прохождении волной горения начального участка образца  $A$  длиной  $l_A$  наблюдается обрыв горения за счет образования поперечной трещины в сечении  $A-B$  и одновременного смещения вдоль трубки оставшейся части образца  $B$  длиной  $l_B = l_0 - l_A$  (рис. 1, б). Как правило, образец  $B$ , частично разрушаясь с торца, граничащего с газом, достигает дальнего конца трубки и упирается в ограничитель. В некоторых случаях после отрыва образец  $B$  сгорал.

При определении давления газа в волне горения, достаточного для первоначального сдвига образца  $B$ , считалось, что в момент образования трещины воздействие пика давления газа на образец аналогично действию жесткого пуансона. Оценки показывают, что это приближение выполняется с достаточной точностью. Для определения величины давления газа по значению длины  $l_B$  образца  $B$  построен калибровочный график  $p = p(l)$  (рис. 2). При калибровке сдвиг образцов различной длины ( $l = 0,3 \div 2,5$  см) относительно стенки кварцевой трубки производили пуансоном. Прикладываемое к пуансону усилие регистри-

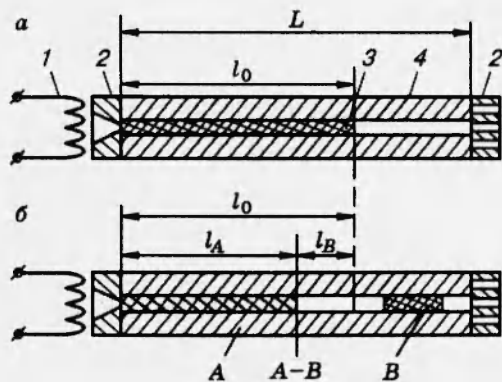


Рис. 1

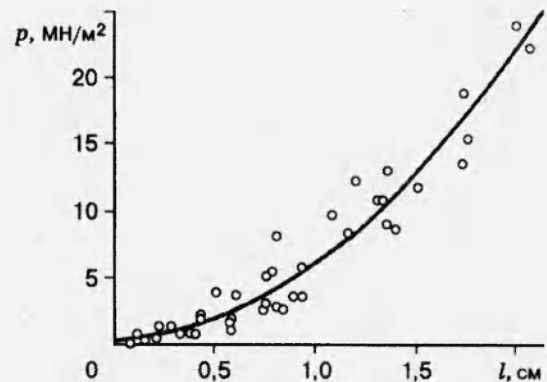


Рис. 2

Рис. 1. Схема измерений:

а — исходный образец: 1 — спираль поджига, 2 — газопроницаемые ограничители, 3 — образец, 4 — кварцевая оболочка; б — образец после горения: А — сгоревшая часть образца, В — часть образца, смещенная газом

Рис. 2. Зависимость давления выдавливания образца из оболочки от ее длины

ровалось цифровым запоминающим осциллографом С9-8. Скорость движения пуансона была близка к скорости горения исследуемой смеси. За искомое значение давления принималась величина, необходимая для преодоления силы трения покоя между поверхностью образца и стенками кварцевой формы. Для пересчета длины  $l_B$  в давление, создающее поперечный разрыв в горящем образце, использовалась кривая (см. рис. 2), полученная методом наименьших квадратов  $p = 1,77 \cdot 10^2 l + 4,59 \cdot 10^4 l^2$  [МН/м<sup>2</sup>], где  $l$  выражено в метрах.

В экспериментах длина образца варьировалась. При этом наблюдалось изменение длины сгоревшей части образца  $l_A$  и смещенного вдоль трубки остатка  $l_B$  (см. рис. 1). Результаты измерений представлялись в виде зависимости  $l_B = f(l_A)$  (рис. 3, а). Пересчет  $l_B$  по калибровочному графику дает величину давления в месте разрыва образца (сечение А-В) на торец образца В. Результат такого пересчета приведен на рис. 3, б. Следует учитывать, что представление экспериментальных данных в координатах  $p-l_A$  (так же, как и в координатах  $p-l_0$ ) может носить чисто иллюстративный (качественный) характер, так как давление в действительности является функцией двух переменных —  $l_0$  и  $l_A$  (или  $l_B$  и  $l_A$ ). Представление данных в координатах  $p-l_A$  или  $p-l_0$  в данном случае не дает качественного различия.

Как видно из рис. 3, зависимости  $p = f(l_A)$  имеют возрастающий начальный участок при  $0 < l_A < l_{A1}$  и достигают относительно стационарных значений при  $l_A > l_{A1}$ . Максимальные значения  $p_{\max} = 14,0 \pm 3,0$  и  $4,5 \pm 1,0$  МН/м<sup>2</sup> для кривых 1 и 2 соответственно. Наличие возрастающих участков свидетельствует, что в сравнительно коротких образцах давление газа в волне горения на момент образования разрыва не успевает достичь максимально возможного значения (при заданном газовыделении). Величины  $l_{A1}$  и  $p_{\max}$  являются, по-видимому, функциями удельного газовыделения и фильтрационных характеристик образца и продукта горения.

На рис. 4 представлена зависимость давления, создающего разрыв образца при горе-

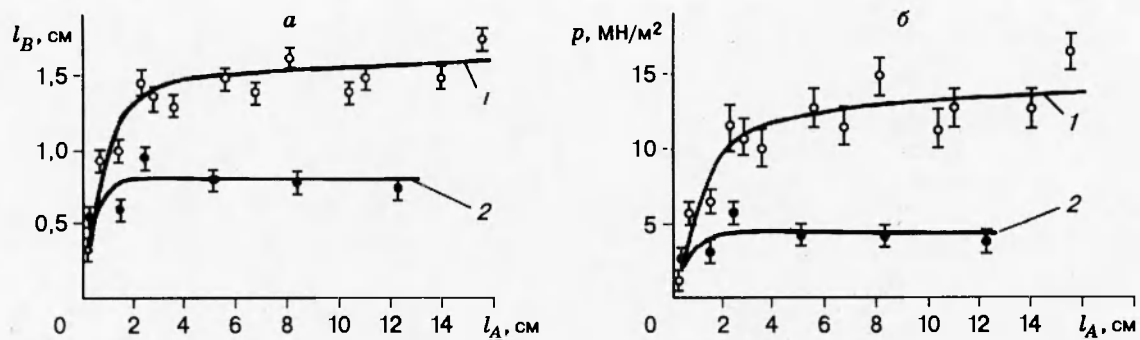


Рис. 3. Зависимость длины  $l_B$  смещенной части образца (а) и давления, создающего разрыв в образце (б), от длины  $l_A$  сгоревшей части образца:

1 —  $V = 39,7 \text{ см}^3/\text{г}$  (шихты), 2 —  $V = 14,3 \text{ см}^3/\text{г}$  (шихты),  $V$  — удельное газовыделение примесных газов при нормальных условиях

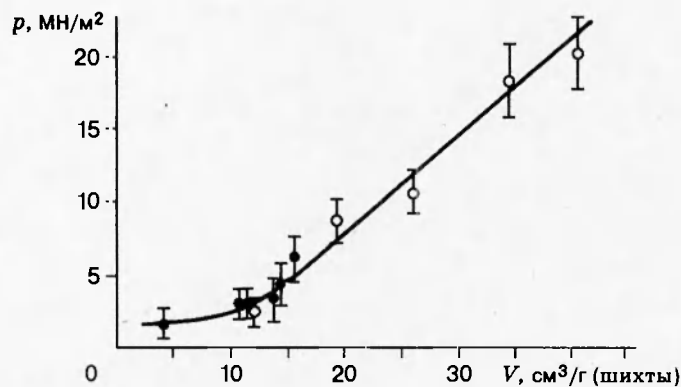


Рис. 4. Давление, создающее разрыв в образце, для смесей с различным газовыделением ( $l_0 = 10 \text{ см}$ )

нии, от удельного газовыделения шихты. Длина образца подобрана так, чтобы величина измеряемого давления во всем рассматриваемом диапазоне изменений удельного газовыделения относилась бы к пологому участку кривой  $p(l_A)$ . Кривая монотонно возрастает с увеличением  $V$  и имеет перегиб при  $V_* = 10 \div 15 \text{ см}^3/\text{г}$  (шихты). Темные точки соответствуют опытам, в которых сдвиг образца  $B$  одновременно сопровождался его горением. Как видно из графика, сгорание образца  $B$  наблюдается в большинстве опытов, относящихся к области перегиба на кривой и для  $V < V_*$ . Данное обстоятельство позволяет сделать предположение, что поверхность разрыва в образце изменяет свое местоположение относительно температурного профиля в волне горения. При  $V > V_*$  разрыв происходит в зоне прогрева, т. е. при  $T < T^*$  (где  $T^*$  — температура зажигания смеси  $\text{Ti}+\text{C}$ ; как показано в работе [9] интенсивное тепловыделение в указанной системе начинается при температурах 1300–1400 К). При  $V < V_*$  появление поверхности разрыва в образце смещается в сторону более высокой температуры в волне горения ( $T > T^*$ ), что приводит к увеличению температуры на горячем торце образца  $B$  и способствует его последующему сгоранию.

На рис. 5 кривая 1 показывает зависимость прочности стержней на изгиб  $\sigma$  от удельного сопротивления. Кривая имеет максимум при  $V = 10 \div 15 \text{ см}^3/\text{г}$  (шихты), при этом максимальное значение прочности вдвое выше, чем для образцов с исходным удельным газовыделением. По мере дальнейшего увеличения  $V$  из-за смещения максимума давления

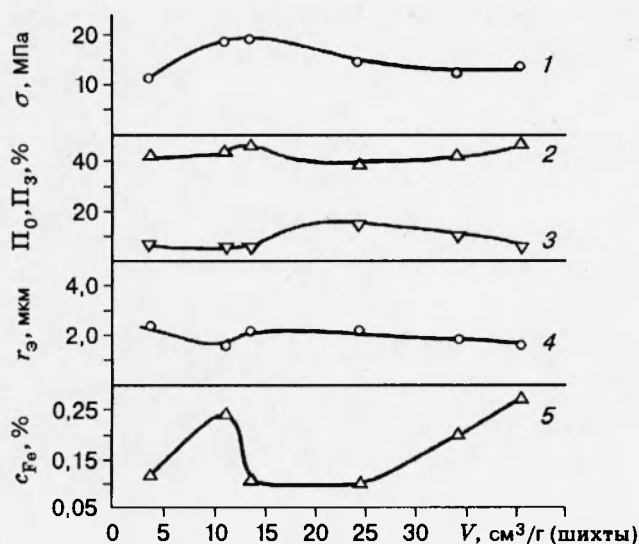


Рис. 5. Зависимость характеристик СВС-образцов от удельного газовыделения в исходной смеси:

прочность на изгиб (1), открытая (2) и закрытая (3) пористость, эффективный радиус капилляров (4), массовое содержание примеси железа (5)

в волне горения в зону интенсивного тепловыделения (т. е. при  $T > T^*$  и, возможно, при  $T > T_{пл} Ti$  — при наличии жидкой фазы в системе) отрицательное влияние дегазации на структуру конечного продукта усиливается и прочность стержней снижается.

На зависимостях открытой ( $\Pi_0$ ) и закрытой пористости ( $\Pi_3$ ) от удельного газовыделения также наблюдается отклонение от монотонного хода кривых в области  $V=V_*$  (см. рис. 5, кривые 2 и 3).

Эффективный размер капилляров  $r_e$  вычислялся по упрощенной капиллярной модели строения пористого вещества при фильтрации по нему газа [2] в приближении Пуазейля для течения газа по единичному капилляру. При этом использовались экспериментальные данные по прокачке через образец инертного газа (аргона). Для стержней TiC при различных удельных газовыделениях из шихты результаты представлены на рис. 5 кривой 4. Характерно, что и для этого параметра происходит отклонение от монотонной зависимости при  $V=V_*$ .

Рассматривалась также зависимость удаления из образцов примеси (на примере железа) от удельного газовыделения (см. рис. 5, кривая 5). Видно, что по мере уменьшения  $V$  массовое содержание примеси железа в конечном продукте понижается, стабилизируясь при значениях  $c_{Fe}=0,1\%$ . Однако при дальнейшем снижении  $V$  до  $V_*$  (т. е. при предполагаемом смещении пика давления в высокотемпературную зону в волне горения) содержание примеси возрастает, снижаясь вновь в области малых  $V$ .

Из представленных на рис. 3 и 4 данных следует, что предлагаемый способ позволяет экспериментально оценить величину максимального среднего по поперечному сечению давления примесного газа в волне горения для достаточно широкого интервала изменения удельного газовыделения —  $3 \div 40 \text{ см}^3/\text{г}$  (шихты) при горении образцов (Ti+C) различной длины (0,5 ÷ 18 см), запрессованных с высокой однородностью плотности в кварцевые формы. Однако получаемая таким образом величина давления относится только к определенному сечению в образце на момент прохождения волной горения. Полной информации о распределении давления вдоль длиномерного образца данная методика не дает. Кроме того, вопросы, связанные с локализацией местоположения в волне горения пика давления, измеряемого по описанной методике, в настоящее время не до конца ясны и требуют проведения дополнительных экспериментальных исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-02-05027-а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Филоненко А. К., Вершинников В. И. Газовыделение от примесей при безгазовом горении смесей переходных металлов с бором // Хим. физика. 1984. Т. 3, № 3. С. 430–434.
2. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 4. С. 55–61.
3. Никогосов В. Н., Нерсисян Г. А., Харатян С. Л. и др. Закономерности горения и дегазации в системе титан–углерод–полимер. Черноголовка, 1990. (Препр. / АН СССР. Ин-т хим. физики в Черноголовке).
4. Скобельцов В. П. О роли газодинамического фактора при горении системы Ti–C // Материалы IX Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1989. С. 91–93.
5. Shteinberg A. S., Shcherbakov V. A., Ponomarev M. A. The effect of impurity gas evolution on the structure and critical propagation characteristics of solid flame // III Int. Seminar on the Flame Structure, Alma-Ata, Sept. 18–22, 1989: Book of Abstract. Novosibirsk, 1989. P. 95.
6. Бутаков А. А., Леонтьев С. Н., Силякова Н. В. Исследование термоструктурной неустойчивости фронтальных режимов экзотермических реакций в пористых средах. Черноголовка, 1988. (Препр. / АН СССР. Ин-т хим. физики в Черноголовке).
7. Пономарев М. А., Малочкин В. Н., Сапронов Ю. А., Штейнберг А. С. Высокооднородные пористые стержни из тугоплавких СВС-продуктов для выращивания монокристаллов. Черноголовка, 1995. (Препр. / РАН. Ин-т структурной макрокинетики).
8. Пономарев М. А., Малочкин В. Н., Штейнберг А. С. Закономерности уплотнения тонких слоев порошков при ударном прессовании. Черноголовка, 1993. (Препр. / РАН. Ин-т структурной макрокинетики).
9. Барзыкин В. В., Стовбун В. П. Исследование закономерностей зажигания гетерогенных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 274–283.

*Поступила в редакцию 17/VII 1995 г.*

---