

10. Аввакумов А. М., Чучкалов И. А. Фазовые соотношения при вибрационном распространении пламени // Вибрационное горение.— Казань: КГУ, 1977.—С. 3—22.
11. Фурлетов В. И., Скляр В. А. Частотные характеристики ламинарного пламени // ПМТФ.— 1974.— № 1.— С. 84—94.
12. Аввакумов А. М., Чучкалов И. А., Щелоков Я. М. Нестационарное горение в энергетических установках.— Л.: Недра, 1987.
13. Асланов С. К. Возбуждение акустических колебаний при распространении горения смеси в трубе // Физика аэродисперсных систем.— Киев: Вища шк., 1982.— Вып. 21.— С. 90—94.
14. Асланов С. К. Развитие акустических колебаний при распространении пламени по трубе в условиях волнообразования на его фронте // Там же.— 1985.— Вып. 27.— С. 64—69.
15. Щелкин К. И., Трошин Я. К. Газодинамика горения.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.
16. Щетников Е. С. Физика горения газов.— М.: Наука, 1965.
17. Асланов С. К. Одномерная устойчивость нормального горения газов // ИФЖ.— 1968.— 15, № 2.— С. 298—301.
18. Асланов С. К., Кононов А. В. Одномерная устойчивость процесса горения в магнитном поле // Магнитная гидродинамика.— 1983.— № 1.— С. 82—84.
19. Асланов С. К. Критерий неустойчивости медленного горения газовых смесей // ФГВ.— 1965.— 1, № 3.— С. 75—82.
20. Аввакумов А. М., Чучкалов И. А. Исследование фазовых соотношений при вибрационном горении в закрытых трубах // Физика горения и методы ее исследования.— Чебоксары: ЧГУ, 1977.— Вып. 7.— С. 23—27.
21. Максимов Н. П., Михеев М. П. Исследование изменения частоты и амплитуды звуковых колебаний при вибрационном распространении пламени // Там же.— 1971.— Вып. 1.— С. 34—49.

г. Одесса

Поступила в редакцию 21/III 1991

УДК 546

М. Б. Исмаилов, С. М. Фоменко

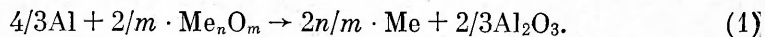
О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ГОРЕНИЯ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В широком интервале соотношения компонентов и в условиях предварительного подогрева исследованы температура и скорость горения в системе $Al - Cr_2O_3$. Определены условия образования интерметаллидов $AlCr_2$ и Al_2Cr . Максимальная скорость горения обнаружена у составов со значительным избытком алюминия. Сделано предположение о стадийном характере этого процесса. Скорость распространения волны горения определяется начальными стадиями окисления алюминия до Al_2O_3 . Аналогичные закономерности наблюдаются при горении алюминия с SiO_2 и NiO .

Алюминотермические процессы давно известны и широко используются в различных отраслях промышленности в ряде важнейших технологий. Например, в металлургии — это алюминотермическое производство технически чистых металлов, ферросплавов и лигатур [1]. Алюминиевый порошок в смеси с различными окислителями широко применяется в термитах и пиротехнике в целом [2], а также в ряде СВС-технологий получения неорганических материалов [3]. Эти процессы отличаются высокой экзотермичностью и, как правило, осуществляются в режиме горения, следовательно весьма актуальны вопросы, связанные с изучением волновых процессов в таких системах.

Большое место в работах по алюминотермии посвящено закономерностям образования конечного продукта и характеру тепловыделения [4, 5]. Что касается скоростей горения, то обычно приводятся экспериментальные значения, но мало данных, относящихся к процессам, которые их определяют. Между тем, знание основных закономерностей скорости горения чрезвычайно важно, так как они определяют параметры воспламенения, режимы и пределы горения.

Современные представления теории скоростей безгазового горения обычно используют допущение об одностадийности химической реакции. В алюминотермическом горении — это



Материал	Марка	ГОСТ или ТУ	δ , мкм	η , %
Алюминиевый порошок	АСД-1	ТУ 48-5-230-82	10—15	98
	ПАВЧ 20/30	ТУ 48-5-172-77	20—30	99,9
	ПАВЧ 30/50	ТУ 48-6-172-77	30—50	99,9
	ПА-4	ГОСТ 6058	80—120	98
	АПВ	ТУ 48-5-152-78	150—250	92
Оксид хрома	(III) Ч.Д.А.	ТУ 6-09-4272-84	<12,5	99
Кремния двуокись	Ч.	ГОСТ 9428-73	40—60	96

Примечание. δ — дисперсность, η — массовое содержание основного компонента.

Используется также простейшая модель горения со слабым торможением скорости тепловыделения от глубины реакции, дающая однозначную зависимость скорости горения u от температуры T_r [5]

$$u^2 \sim e^{-E/2RT_r}, \quad (2)$$

где E — диффузионная энергия активации. Зависимость (2) использовалась для определения эффективных энергий активации горения металлотермических систем: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Zr}$ [6]. Полученные таким образом энергии активации можно применять при расчете границ устойчивого горения, что имеет большое прикладное значение.

Детальное изучение некоторых натрийтермических реакций [7], а также классической системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ [8] показало, что процессы, определяющие значение u , не укладываются в приведенные выше допущения относительно одностадийности химической реакции и однозначной зависимости $u(T_r)$. Показано, что между ними такой зависимости не существует. Металлотермическая реакция — многостадийная, скорость горения определяется быстрыми реакциями начальных стадий.

С целью дальнейшего изучения такого класса процессов в настоящей работе проведены эксперименты с системой $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ при различных соотношениях реагентов. Для увеличения концентрационных пределов горения исходные образцы подогревались до температуры 1000 К. Проведены термопарное измерение T_r , регистрация температурного профиля волны горения и значений u , рентгенофазовый анализ продуктов горения (характеристики используемых реагентов см. в таблице).

В экспериментах исследовались цилиндрические образцы диаметром 2 см и высотой 4,5—5,0 мм, спрессованных под давлением 10 МПа. Шихта перед прессованием увлажнялась водой в количестве 10%. Образцы, высушенные в сушильном шкафу при температуре 363 К, помещали в печь с температурой 973 К. После выравнивания температур образца и печи (обычно около 10 мин) инициировали горение таблеткой железоалюминиевого термита.

Начальную температуру и температуру горения измеряли термопарой ВР5 — ВР20 толщиной 100 мкм, впрессованной в образец. Температурный профиль волны горения регистрировался на осциллографе Н—071.5 с помощью термопары ВР5 — ВР20 толщиной 20 мкм.

При молярном соотношении реагентов $0,8 \geq [\text{Al}]/[\text{Cr}_2\text{O}_3] \geq 14$ образцы не поддаются воспламенению. В диапазоне соотношений $[\text{Al}]/[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 0,8 \div 1,2$ и $10 \div 14$ имеет место пульсирующее горение. Зависимость скорости горения хромоалюминиевого термита от крупности порошка Al представлена на рис. 1. Видно, что влияние дисперсности Al на величину u при $\delta < 50$ мкм весьма незначительно. Это позволяет говорить о кинетическом механизме взаимодействия.

В дальнейших исследованиях применялся алюминиевый порошок марки АСД-1. На кривой T_r (рис. 2) имеются три ярко выраженных максимума при $n = 2, 4$ и 6. Иными словами, зависимость $T_r(n)$ можно

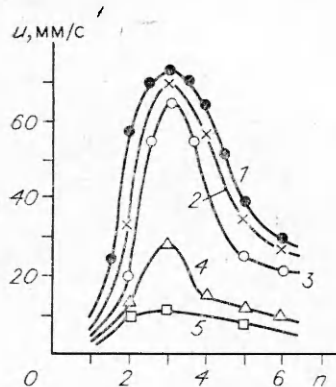


Рис. 1. Зависимость скорости горения от дисперсности алюминия и мольного соотношения в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 + n\text{Al}$.
1 — АСД-1; 2 — ПАВЧ 20/30; 3 — ПАВЧ 30/50; 4 — ПА-4; 5 — АПВ.

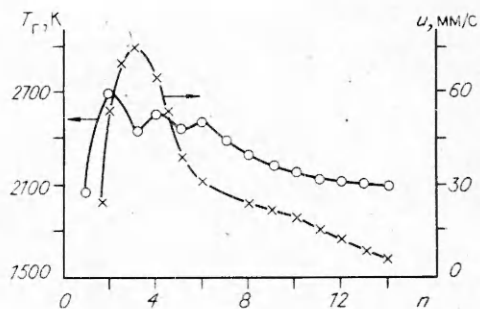
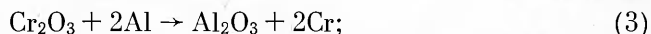


Рис. 2. Зависимости $T_g(n)$ и $u(n)$ в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 + n\text{Al}$.

условно разбить на три характерных интервала, для которых по данным рентгенофазового анализа охлажденных образцов можно записать следующие брутто-реакции:

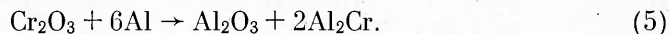
1) $[\text{Al}]/[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 0,8 \div 2,75$; состав продуктов: Al_2O_3 , Cr , Cr_2O_3 ; брутто-реакция



2) $[\text{Al}]/[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 2,75 \div 4,75$; состав продуктов: Al_2O_3 , AlCr_2 , Al_2Cr ; брутто-реакция



3) $[\text{Al}]/[\text{Cr}_2\text{O}_3] = 4,75 \div 14$; состав продуктов: Al_2O_3 , Al_2Cr ; брутто-реакция



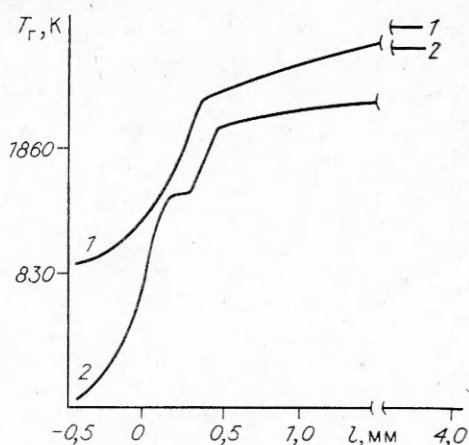
По интервалам в допущении протекания одностадийных реакций (3) — (5) и полного превращения одного из исходных компонентов проведен термодинамический расчет адиабатических температур горения (см. рис. 2). Характер расчетной кривой достаточно точно повторяет экспериментальную, что подтверждает протекание указанных реакций.

Полученные закономерности, по-видимому, отражают факт существования концентрационных пределов протекания экзотермических реакций (4), (5) образования интерметаллидов Al_2Cr и AlCr_2 . Эти эффекты чрезвычайно интересны и безусловно требуют дальнейшего изучения.

Перейдем к анализу кривой скорости горения. Максимальное значение u соответствует $n = 3$, что никак не согласуется с положениями пиков на кривой $T_g(n)$. Таким образом, для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$, горячей в кинетическом режиме, нет однозначной зависимости между T_g и u . На это несоответствие могут оказывать влияние несколько факторов. Так, при сильном торможении скорости тепловыделения от глубины реакции или сильных эндоэффектах при плавлении промежуточных продуктов тепловая структура волны горения усложняется и скорость горения определяется уже не величиной T_g , а температурой максимума скорости тепловыделения T_* или температурой плавления продуктов горения $T_{пл}$ [9].

Ранее показано, что в данном случае имеет место слабое торможение скорости тепловыделения (поскольку горение происходит в кинетическом режиме). С другой стороны, значение $T_{пл}$ не может оказывать существенного влияния на скорость распространения волны горения, так как на температурном профиле, полученном экспериментально (рис. 3), $T_* \ll T_{пл}$ (для Cr , Al_2O_3 и Cr_2O_3 $T_{пл} = 2173, 2300$ и 2540 К соответственно). Таким образом, влияние этих факторов на формирова-

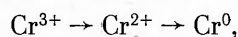
Рис. 3. Температурный профиль волны горения в системах $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ (1) и $\text{NiO} + \text{Al}$ (2) (по данным работы [12]).



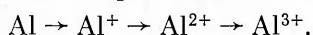
ние сложной структуры волны горения не может быть решающим. Отсюда можно предположить существование других причин, определяющих такой характер горения.

Ранее обсуждалась роль химической многостадийности на формирование аналогичной рис. 3 структуры волны горения на примере натрийтермии [7] и алюминотермии [8]. Конкретно, для термита $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ показано, что скорость горения определяется реакцией окисления алюминия до иона Al^{2+} , дальнейшие реакции $\text{Al}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ образуют зону догорания и существенного влияния на скорость горения не оказывают. Похожий характер зависимостей $T_r(u)$ в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ позволяет предположить такой же многостадийный механизм, который подчиняется следующим общим принципам:

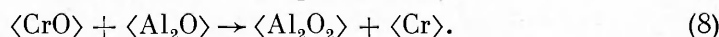
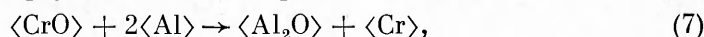
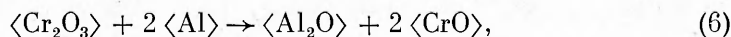
восстановление хрома идет стадийно по схеме



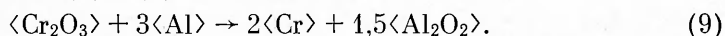
окисление алюминия также происходит стадийно:



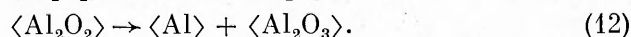
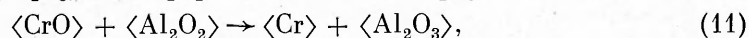
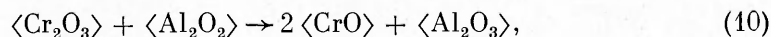
Если обозначить химическую формулу элемента кристаллической решетки частицы Cr_2O_3 в виде $\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$, то элементарные стадии изучаемой окислительно-восстановительной реакции можно записать так:



Элементарные стадии (6) — (8) суммирует реакция



Если предположить, что реакции (6) — (8) быстрее, то именно они определяют скорость распространения волны горения, так как, во-первых, температурный профиль, полученный экспериментальным путем (см. рис. 3), указывает на наличие в волне горения как быстрых реакций, так и медленных реакций догорания, во-вторых, реакция (9) имеет максимальную скорость при стехиометрическом соотношении реагентов, т. е. при $n = 3$. Это значение абсолютно точно объясняет экспериментальный максимум u на рис. 2. В-третьих, Al_2O является низшим, наименее устойчивым оксидом алюминия, поэтому естественно, что с его участием заканчиваются стадии быстрых реакций с образованием сравнительно устойчивого Al_2O_2 . За быстрыми реакциями (6) — (8) идут стадии догорания, имеющие меньшую скорость:



Данные экспериментов показывают, что хромоалюминиевый термит горит по более сложному механизму, а формирование конечного продукта происходит путем прохождения нескольких последовательных превращений. Участие низших оксидов алюминия в алюминотермиче-

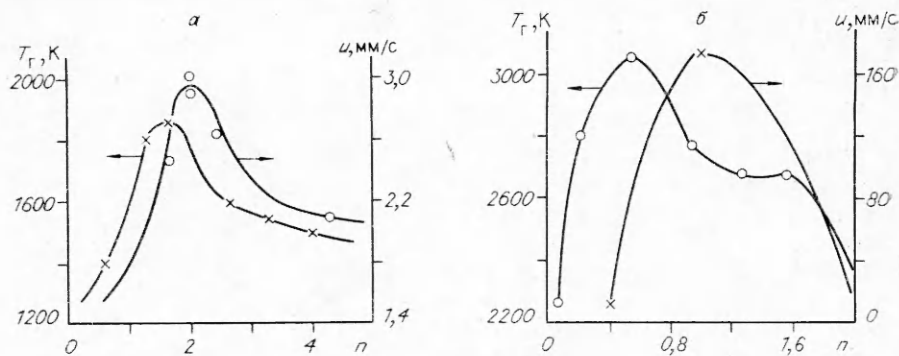
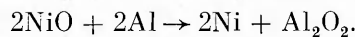
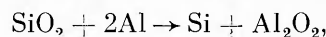


Рис. 4. Зависимости $T_g(n)$ и $u(n)$ в системах $\text{SiO}_2 + n\text{Al}$ (а) и $\text{NiO} + n\text{Al}$ (б).

ском горении обнаружено в [13] при изучении горения молибденалюминиевого термита. Избыточное содержание Al приводит реакцию к взрывному режиму с образованием нитевидных кристаллов субоксидов, которые доокисляются затем до Al_2O_3 .

Представляют интерес аналогичные исследования для некоторых других алюмотермических систем. На рис. 4 приведены характеристики горения по данным работы [12]. Судя по характеру кривых T_g и u , а также по форме температурного профиля волны горения (см. рис. 3) горение приведенных систем аналогично закономерностям для состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$. Максимум T_g соответствует стехиометрии реакции (1), тогда как максимум u отвечает реакциям образования Al^{2+} :



Таким образом, не выполняется допущение об однозначной зависимости скорости и температуры горения, а получаемые из их соотношения значения энергий активации [6] характеризуют брутто-реакцию (1). Вопрос об энергии активации принципиален, так как от ее величины зависят расчетные характеристики воспламенения [10], пределов и режимов горения [11]. Для корректного определения энергии активации ведущей стадии горения, определяемой завершением реакции окисления алюминия до субоксида Al_2O_2 , необходимо опираться на температуру максимума тепловыделения T_+ . Она хорошо фиксируется термонарой, как точка излома на температурном профиле волны горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. и др. Алюмотермия.— М.: Металлургия, 1978.
2. Шидловский А. А. Основы пиротехники.— М.: Машиностроение, 1973.
3. Мержанов А. Г., Каширенинов О. Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: состояние и перспективы.— М.: ВНИИЦентр, 1987.
4. Самсонов Г. В., Подергин В. А. // Металлотермические процессы в химии и металлургии.— Новосибирск: Наука, 1971.— С. 5—25.
5. Бахман И. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем.— М.: Наука, 1967.
6. Дворянкин А. В., Струнина А. Г., Мержанов А. Г. Устойчивость горения термитных систем // ФГВ.— 1985.— 21, № 4.— С. 44—47.
7. Исмаилов М. Б., Леонов А. Н. Исследование стадийности взаимодействия натрия с оксидами железа в волне горения // Там же.— 1990.— 26, № 3.— С. 17—21.
8. Ismailov M. B., Leonov A. N. On stages of Aluminothermal process. III Int. Seminar on Flame Structure.— Alma-Ata, 1989.
9. Хайкин Б. И. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.— С. 227.
10. Струнина А. Г., Мартемьянова Т. М., Барзыкин В. В. и др. Зажигание безгазовых систем волной горения // ФГВ.— 1974.— 10, № 4.
11. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Там же.— 1971.— 7, № 1.

12. Филатов В. М., Найбороденко Ю. С. // Горение конденсированных систем.— Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1989.— С. 37—40.
 13. Подергин В. А., Куликов В. А., Корчагин М. А. и др. // Теория и технология металлотермических процессов.— Новосибирск: Наука, 1974.— С. 137—144.

г. Алма-Ата

Поступила в редакцию 5/V 1991

УДК 546

Б. Е. Никольский, Н. Л. Патрагий, Ю. В. Фролов

О ГОРЕНИИ БОРСОДЕРЖАЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Проведены экспериментальные исследования закономерностей распространения фронта экзотермической реакции при горении смесей бора с кислородсодержащими окислителями в зависимости от свойств порошков бора. Показано, что скорость горения борсодержащих гетерогенных конденсированных систем на основе окислителей нитрат натрия, перхлорат аммония пропорциональна удельной поверхности бора в составе и является линейной функцией поверхности частиц бора, доступной для прямого контакта с окислителем.

При горении гетерогенных конденсированных систем на основе бора отмечается стабильность воспламенения и горения составов, а также относительно высокая скорость распространения фронта пламени при использовании высокодисперсных порошков бора. Однако механизм горения таких композиций сложен и слабо изучен [1, 2].

Цель настоящей работы — изучение закономерностей распространения фронта экзотермической реакции при горении смесей бора с кислородсодержащим окислителем в зависимости от свойств порошков бора.

В экспериментах исследовали горение порошков бора аморфного (B_a) различной дисперсности и поликристаллического (B_k) с окислителем — нитратом натрия (НН) или стехиометрической смесью перхлората аммония (ПХА) с полиметилметакрилатом (ПММА). Удельная поверхность S и плотность исходных компонентов ρ приведены в табл. 1.

Образцы формовались методом глухого прессования при давлении 200 МПа и для обеспечения режима торцевого горения бронировались по боковой поверхности. Сжигание проводили в приборе постоянного давления в атмосфере азота при $p = 10 \div 100$ МПа.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1. Определить зависимость скорости горения от какого-либо параметра в явном виде весьма сложно. Кроме того, поскольку образцы содержат порошки бора, отличающиеся по характеристикам и по концентрации, то плотность (коэффициент уплотнения образцов K_y) также переменна.

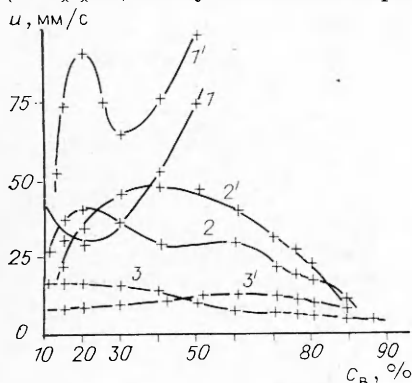


Рис. 1. Зависимость скорости горения от концентрации и удельной поверхности бора.

Окислитель: 1—3 — ПХА + ПММА, 1'—3' — НН; S_A , m^2/g : 1, 1' — 15, 2, 2' — 5,8, 3, 3' — 0,8, $p = 40$ МПа.

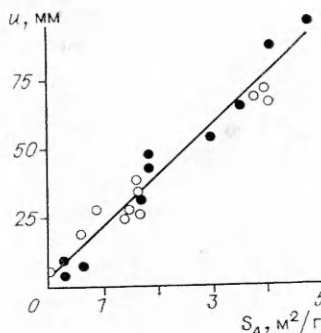


Рис. 2. Зависимость скорости горения борсодержащих составов от удельной поверхности окисления бора при использовании в качестве окислителя НН (темные точки) и ПХА + ПММА (светлые); $p = 40$ МПа.