

во фронте горения показали качественное соответствие результатов с существующими теоретическими представлениями о механизме горения гетерогенных конденсированных систем [4, 6].

Обнаруженный впервые эффект газофазного взаимодействия во фронте горения свидетельствует о том, что образующиеся газообразные продукты могут оказывать существенное влияние и принимать непосредственное участие в процессе химического взаимодействия во фронте горения, т. е. их роль не сводится только к расширению реакционной массы и изменению ее теплофизических свойств во фронте горения, как это показано на других системах в [11].

*Поступила в редакцию
6/11/1978*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Отчет ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1970.
2. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
3. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Изд-во ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1975.
4. Б. И. Хайкин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Изд-во ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1975.
5. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1.
6. А. Г. Мержанов. Archives of combustion processes. 1974, 5, 1.
7. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1977, 13, 2.
8. И. Б. Боровский, В. И. Рыдник.— В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 5. Л., Изд-во СКБ-РА, 1969.
9. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6.
10. В. М. Шкиро, Г. А. Нерсисян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 4.
11. В. И. Вершинников, А. К. Филопенко. ФГВ, 1978, 14, 5.
12. Н. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., Мир, 1969.
13. Г. А. Меерсон, О. Е. Крейн. ЖПХ, 1952, XXV, 134.
14. Н. П. Бахмац, А. Ф. Беляев. Гетерогенное горение конденсированных систем. М., Наука, 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ГАФНИЯ И БОРА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ПИРОМЕТРИИ

В. А. Андреев, И. М. Мальцев, В. А. Селезнев

(Москва)

Из термодинамического расчета следует, что при горении безгазовых составов, используемых в СВС-процессах, развиваются температуры до 4000 К [1]. Продукты горения таких составов находятся в конденсированной фазе и обладают высокими значениями коэффициентов излучения [2]. Скорость горения составов не зависит от внешнего давления [3]. Приведенные данные указывают на принципиальную возможность применения таких составов в качестве источников излучения в видимом и ИК-диапазонах спектра [4]. Применительно к этой задаче представляет интерес исследовать процесс горения безгазовых составов и их температурно-энергетических характеристик: энергетической светимости, температуры, скорости горения, коэффициентов излучения продуктов горения.

Зависимость температуры и скорости горения от соотношения компонентов в составе, а также от степени разбавления состава конечным продуктом позволяет определить некоторые закономерности механизма горения и отдельные кинетические константы протекающих реакций [5,

6]. Продукты горения рассматриваемых составов — тугоплавкие соединения. Их коэффициенты излучения при температурах, возникающих в волне горения, как правило, неизвестны, но знание их представляет несомненный практический интерес [2].

В работе исследовалась безгазовая система гафний — бор. Ее выбор определяется тем, что температура горения стехиометрического состава $\text{Hf} + 2\text{B}$ составляет 3520 К [4], и это одна из наибольших значений температур горения систем, используемых в СВС. Поэтому от выбранной системы ожидалось получение наибольшей энергетической светимости. При горении стехиометрической смеси $\text{Hf} + 2\text{B}$ образуется диборид гафния [5]. Следует отметить, что в работе [4] для расчета температуры горения принималось значение энтальпии образования $\Delta H_{\text{обр}}^{298} = -80$ ккал/моль. Однако измеренная $\Delta H_{\text{обр}}^{298}$ этого соединения в процессе СВС оказалась равной $-62,6$ ккал/моль [7]. Расчет адиабатической температуры, использующий последнее значение энтальпии образования, дает значение, равное 3350 К. Температура горения указанной стехиометрической смеси, измеренная с помощью термонара, близка к 3000 К [8].

Методика эксперимента. Исследованы смеси с различным соотношением металла и металлоида. Атомная доля бора в смеси (коэффициент «а») варьировалась от 0,8 до 3. Также исследовалась стехиометрическая смесь $\text{Hf} + 2\text{B}$, разбавленная на 10, 20, 30 и 40% (по массе) конечным продуктом.

Составы прессовались в виде цилиндрических образцов диаметром 10 мм, имеющих относительную плотность 0,6. Горение осуществлялось в инертной атмосфере аргона при давлении 10 атм. В опытах использовался гафний ГФМ-1 ТУ-48-4-176-72 (размер частиц менее 15 мкм) чистой не менее 98%, бор аморфный МРТУ6-02-292-64 (размер частиц менее 1 мкм) чистотой 97%; дисперсность разбавителя диборида гафния менее 63 мкм. В работе фиксировалось изменение по времени температуры и энергетической светимости слоя поверхности горящего образца, т. е. изменение этих характеристик по волне горения. Одновременно измерялась скорость горения.

Для определения температурного распределения использовался цветовой метод. Большинство металлов и их тугоплавких соединений типа боридов, карбидов в видимом диапазоне спектра имеют монотонно и слабо изменяющиеся с длиной волны спектральные коэффициенты излучения [9]. Поэтому для этих металлов и соединений цветовая температура (например, температура сине-красного отношения) близка к истинной. Следовательно, можно предположить, что измеренная цветовая температура поверхности горящих образцов близка к истинной.

Цветовая температура рассчитывалась по измеренным спектральным яркостям (спектральным светимостям) излучения на длинах волн 467 и 665 нм, которые приняты в пирометрии для определения цветовой температуры [10]. Спектральные яркости измерялись на установке, блок-схема которой приведена на рис. 1. Образец исследуемого состава сжигался в бомбе постоянного давления. Изображение поверхности горящего образца в масштабе 1:1 проецировалось объективом и системой полупрозрачных зеркал на входные щели монохроматоров, расположенные параллельно фронту волны горения образца, а также на входную диафрагму блока измерения энергетической светимости. С помощью юстировочного лазера обеспечивалось проецирование на входные щели обоих монохроматоров изображения одного и того же участка поверхности образца с возможным относительным смещением щелей по плоскости изображения до 50 мкм. На выходе монохроматоров излучение регистрировалось фотоумножителями 8, 9 с последующей записью на светолучевом осциллографе 12.

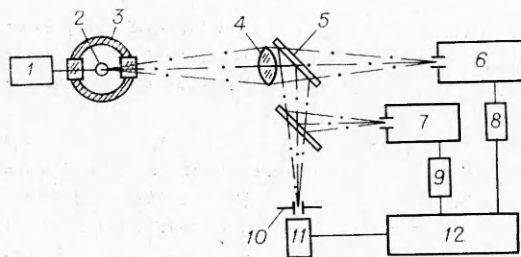


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

1 — юстировочный лазер ЛГ-56; 2 — образец; 3 — бомба постоянного давления; 4 — объектив с $F=150$ мм; 5 — полупрозрачные зеркала; 6 — монохроматор ДМР-4; 7 — монохроматор УМ-2; 8 — фотоумножитель ФЭУ-39; 9 — фотоумножитель ФЭУ-62; 10 — входная диафрагма блока диафрагм; 11 — фотоумножитель ФЭУ-28; 12 — осциллограф светолучевой Н-117.

Применимость цветового метода для измерения температуры горения смесей гафния с бором проверялась путем сравнения цветовых температур на поверхности горящего образца и внутри изготовленной в нем полости. Цилиндрическая полость высверливалась в исходном образце и располагалась перпендикулярно направлению движения волны горения. При достаточно большом отношении глубины полости к ее диаметру и изотермичности ее боковой поверхности излучение из полости можно рассматривать как излучение абсолютно черного тела при температуре, которую имеют стенки полости [9]. Изготовленная полость имела диаметр 1,5 и глубину 7,5 мм. Фотограмма процесса горения показывает, что при таком диаметре условие изотермичности боковой поверхности полости выполняется в зоне, в которой достигается максимальная температура горения. С учетом этого факта, а также шероховатости внутренних стенок полости, что повышает коэффициент излучения боковой поверхности, можно полагать, что измеренная в полости цветовая и истинная максимальные температуры горения равны. Измерения показали, что цветовая температура в полости превышает цветовую температуру на поверхности не более чем на 100 К. Из этого следует, что измеряемая цветовая температура поверхности горящего образца близка к истинной температуре. Относительная методическая погрешность измерения цветовой температуры по оценке не более $\pm 3\%$.

Энергетическая светимость в диапазоне 400—1100 нм измерялась с помощью блока диафрагм (см. рис. 1). Входная диафрагма блока диаметром 0,5 мм и выходная вырезали излучение в телесном угле 0,1 ср, близком к нормали. Цветовая температура определялась в центре участка, энергетическая светимость которого измерялась. Излучение, прошедшее через блок диафрагм, регистрировалось фотоумножителем 11 и записывалось на осциллографе 12 (см. рис. 1). Относительная погрешность метода составляла $\pm 8\%$. Калибровка каналов измерения цветовой температуры и светимости проводилась с помощью вольфрамовой лампы СИ8-200. Интегральный (в диапазоне $\lambda = 400-1100$ нм) коэффициент излучения рассчитывался как отношение экспериментально измеренной энергетической светимости к энергетической светимости абсолютно черного тела при той же температуре, что и измеренная цветовая температура поверхности образца. Скорости горения смесей определялись методом фоторегистрации с относительной погрешностью $\pm 5\%$.

Экспериментальные результаты. Среди исследованных составов максимальная температура горения наблюдается при горении стехиометрической смеси $\text{Hf} + 2\text{B}$ и составляет 2880 ± 100 К, максимальная энергетическая светимость 60 ± 5 Вт/см².

Измерение температуры и энергетической светимости в зоне остывания, в которой излучает продукт горения — диборид гафния, позволило вычислить интегральные коэффициенты излучения ε этого соединения. Результаты вычисления приведены ниже:

T, K	2800	2750	2700	2650	2600	2550	2500	2450	2400
$\varepsilon (\lambda=400-1100 \text{ нм})$	0,50	0,54	0,58	0,64	0,66	0,71	0,72	0,75	0,79

Зависимость между интегральным (в диапазоне 400—1100 нм) коэффи-

циентом излучения и температурой диборида гафния можно приблизительно описать эмпирической формулой

$$\varepsilon(T) = 2,53 - 7 \cdot 10^{-4} T.$$

При изменении соотношения компонентов смеси и степени разбавления диборидом гафния стехиометрической смеси коэффициенты излучения продуктов оставались близкими по величине к значениям, полученным для диборида гафния.

Поэтому максимальная энергетическая светимость наблюдается при горении неразбавленной стехиометрической смеси, которая имеет наибольшую температуру горения. Зависимость расчетной температуры $T_{ад}$, измеренной температуры горения T_r и скорости горения u от степени разбавления смеси $Hf + 2B$ диборидом гафния и от соотношения реагентов в смеси представлена на рис. 2. Данные для расчета $T_{ад}$ взяты из работ [1, 7, 11].

В работе [5] обнаружены концентрационные пределы горения в системе гафний — бор: $a = 0,8$ и $a = 5$. При $a > 3$ измерять температуры горения исследуемых составов по используемой в данной работе методике трудно, так как при избыточном по сравнению со стехиометрической смесью ($a = 2$) содержании бора наблюдается сильное запыление объема бомбы, в которой осуществляется процесс горения. Это связано, по-видимому, с выделением в зоне прогрева газообразного борного ангидрида B_2O_3 [7] ($T_{кин} = 2000$ К), что приводит к его последующей конденсации в окружающей атмосфере, а также выносу субмикронных частиц бора.

Уменьшение температуры горения смеси $Hf + 2B$ за счет разбавления продуктом или изменения соотношения реагентов вызывает переход стационарного режима горения в автоколебательный, начиная с некоторого значения параметра α [12]

$$\alpha = \frac{cRT_{ад}^2}{0,4QE} \left(3,64 - \frac{Q}{cT_{ад}} \right),$$

где R — газовая постоянная; Q , E — тепловой эффект и энергия активации химической реакции; c — теплоемкость.

При разбавлении стехиометрической смеси продуктом (20—50% по массе сверх 100%) частоты автоколебательного процесса меняются в интервале 60—20 Гц (параметр $\alpha = 0,57 \div 0,49$). Горение смесей с $a \leq 1$ также происходит в автоколебательном режиме, однако частоты процесса в этом случае существенно ниже. Так, в смеси $Hf + B$ ($\alpha = 0,39$) колебания скорости и температуры происходят с частотой 5—3 Гц. Одновременная киносъемка (с частотой до 32 кадр/с) и фоторегистрация процесса горения позволили проследить перемещение и определить скорость движения фронта горения при нестационарном горении (в течение вспышки) и определить характерные времена процесса: время вспышки t_n и время депрессии t_d . Полученная зависимость координаты фронта X и скорости движения фронта u от времени в течение одного периода колебания $\tau = t_n + t_d$ представлена на рис. 3, причем $u(t) = X(t + \Delta t) - x(t) / \Delta t$.

Обсуждение результатов. В исследованной системе между температурой и средней скоростью горения существует однозначная зависимость, графически представленная на рис. 4. Точки, соответствующие экспериментам с разбавлением стехиометрической смеси, и точки, соответствующие

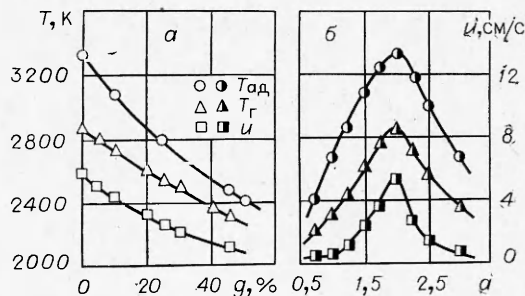


Рис. 2. Зависимость температуры и скорости горения смеси гафния и бора от степени разбавления конечным продуктом $\vartheta(a)$ и от соотношения компонентов (б).

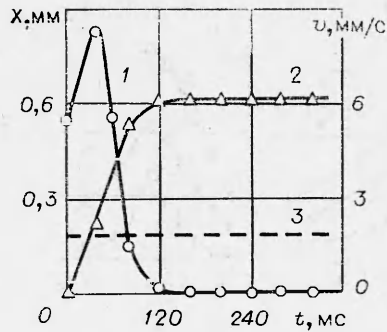


Рис. 3. Зависимость скорости (1) и координаты (2) фронта от времени в течение периода автоколебательного горения (3 — средняя скорость горения).

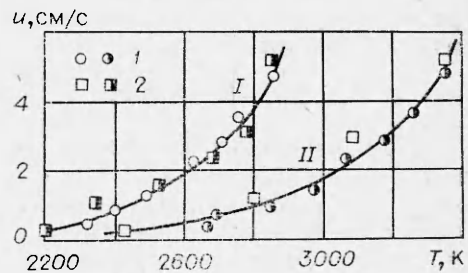


Рис. 4. Зависимость скорости горения от температуры для смесей гафния и бора.

I — $u = f(T_r)$; II — $u = f(T_{ад})$. 1 — опыты с различным содержанием компонентов; 2 — опыты с разбавленной стехиометрической смеси.

щие различному соотношению реагентов (при $a > 1$), приблизительно ложатся на одну кривую. Это подтверждает выводы работы [5] об образовании в волне горения системы гафний — бор одного продукта — диборида гафния и об инертном характере избыточного компонента в этой системе.

Температура и скорость стационарного горения безгазовых составов, согласно [6], связаны между собой соотношением

$$u^2 \sim T_r^2 \exp(-E/RT_r).$$

В системе координат $\ln(u/T_r)$, $1/T_r$ зависимость между u и T_r должна представляться прямой линией, тангенс угла наклона которой определяется эффективной энергией активации (рис. 5). Определенная по $u(T_r)$ энергия активации взаимодействия гафния и бора составляет 93 ккал/моль, что близко к значению, полученному в [13]. Точки, соответствующие выраженному автоколебательному режиму ($a \leq 1$), не укладываются на прямую, описывающую связь u с T_r .

Из рис. 3 видно, что в исследованном процессе автоколебательного горения $t_n = 0,12$ с (0,33 τ), $t_d = 0,24$ с (0,67 τ), т. е. в выраженном автоколебательном режиме основное время периода колебания составляет время депрессии. Максимальная скорость движения фронта в течение вспышки равна 0,82 см/с, что существенно превышает среднюю скорость горения, определенную по фоторегистрограмме и равную 0,18 см/с. За время вспышки фронт проходит расстояние 0,6 мм. Такова же ширина слоя продукта в расслоенном после сгорания образце. Это связано, по-видимому, с тем, что в течение депрессии возникающие на границе сгоревшего и исходного вещества термические и механические напряжения разламывают образец.

Согласно расчетам [12], при вспышке температура горения превышает $T_{ад}$ за счет избыточной энтальпии во фронте горения. Экспериментально измеренная температура оказалась равной 2300 К, что несколько ниже $T_{ад} = 2480$ К. Анализ сгоревшего образца показывает, что его поперечное сечение имеет «очаговую» структуру: участки продукта окружены снеженным исходным веществом.

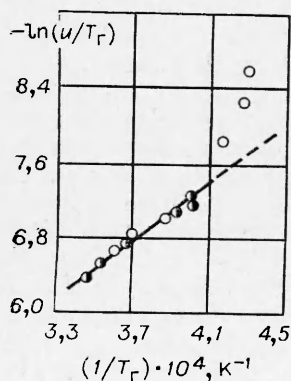


Рис. 5. Зависимость скорости горения от температуры горения в обобщенных координатах для смесей гафния и бора (обозначения точек аналогичны рис. 4).

вом. Это указывает на существенную неполноту реагирования исходной смеси при данном соотношении реагентов, влияние которой на $T_{ад}$ трудно учесть.

В работе [14] показано, что

$$X/\sqrt{\tau\kappa} = 1,89$$

есть величина постоянная, универсальная для всех автоколебательных режимов горения. Здесь X — расстояние, проходимое фронтом за один период; κ — температуропроводность. Для экспериментально полученных значений $X = 6 \cdot 10^{-2}$ см; $\tau = 3,6 \cdot 10^{-1}$ с; $\kappa = 6 \cdot 10^{-3}$ см²/с это отношение составило 1,29, что близко к теории.

Поступила в редакцию
30/VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержапов. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
2. Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения. М., Металлургия, 1969.
3. А. Г. Мержапов. Безгазовое горение. Препринт ОИХФ АН СССР, 1973.
4. В. А. Андреев, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. ФГВ, 1979, 15, 4.
5. И. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержапов. ФГВ, 1974, 10, 2.
6. А. Г. Мержапов. ФГВ, 1973, 9, 1.
7. В. М. Маслов, А. С. Негапов и др. ФГВ, 1978, 14, 6.
8. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержапов. ФГВ, 1978, 14, 5.
9. Д. Я. Свет. Объективные методы высокотемпературной пирометрии при непрерывном спектре излучения. М., Наука, 1968.
10. В. С. Литвинов, Г. Н. Рохлин. Тепловые источники оптического излучения. М., Энергия, 1975.
11. Справочник по редким металлам. М., Мир, 1965.
12. К. Г. Шкадицкий, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержапов. ФГВ, 1971, 7, 1.
13. И. П. Боровинская, А. Г. Мержапов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
14. Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, В. Б. Либрович. Теория стационарного горения пороха. М., Наука, 1975.

УСЛОВИЯ НИЗКОЧАСТОТНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГОРЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ В ПОЛУЗАМКНУТОЙ КАМЕРЕ

А. П. Руднев

(Томск)

Использование комбинированных конденсированных систем (КС), состоящих из нескольких сортов топлив, позволяет осуществлять физическое регулирование процесса горения в полужамкнутой камере в широком диапазоне изменения давления и температуры [1—5]. Возможность устойчивого горения комбинации двух топлив, для одного из которых параметр ν (логарифмическая производная скорости горения по давлению) может быть больше единицы, в изотермическом приближении показана в [6].

В данной работе получены условия низкочастотной устойчивости горения комбинированных КС, включающих в себя произвольное количество горючих компонентов, при учете неполноты энерговыделения, эрозионного горения, различных теплофизических характеристик продук-