

ЛИТЕРАТУРА

1. Маршаков В. Н. Параметры очагово-пульсирующего горения нитроглицеринового пороха // Хим. физика.— 1987.— 6, № 4.— С. 104.
2. Лейпунский О. И., Маршаков В. Н., Ананьев А. В. // Там же.— 1984.— 3, № 1.— С. 104.
3. Маршаков В. Н. Анализ повторного воспламенения пороха после спада давления с позиций очагово-пульсирующего горения // ФГВ.— 1991.— 27, № 1.— С. 12.
4. Мелик-Гайказов Г. В., Маршаков В. Н. Исследование электропроводности перхлората аммония при горении // Там же.— 1987.— 23, № 4.— С. 15.
5. Соколов И. М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // УФН.— 1986.— 150, № 2.— С. 221.
6. Левинштейн М. Е., Шур А. Л., Эфрос А. Л. Гальваномагнитные явления в неупорядоченных системах. Теория и моделирование // ЖЭТФ.— 1975.— 69, вып. 6 (12)— С. 2203.
7. Иващенко Ю. С., Садырин В. П., Павленко В. П. Исследование электропроводности поверхности горения ПХА // ФГВ.— 1986.— 22, № 4.— С. 30.
8. Вишневецкий И. Я., Денисюк А. П., Фогельзанг А. Е. Критические условия горения баллистических порохов // Там же.— 1979.— 15, № 1.— С. 12.
9. Зельдович Я. Б. Теория предела распространения тихого пламени // ЖЭТФ.— 1941.— 11, вып. 1.— С. 159.
10. Кондриков Б. Н., Новожилов Б. В. О критическом диаметре горения конденсированных веществ // ФГВ.— 1974.— 10, № 5.— С. 661.
11. Ephraim Cohen Nir. An Experimental study of the low pressure limit for steady deflagration of ammonium perchlorate // Combust. Flame.— 1973.— 20.— P. 419—435.
12. Ephraim Cohen Nir. Effet de la temperature initiale sur la vitesse de combustion et sur la pression limite de deflagration de perchlorate d'ammonium // La Recherche Aerospatiale.— 1972.— N 2.— P. 75.
13. Фрост В. А., Юмашев В. Л. Исследование погасания пороха в модели горения с переменной температурой поверхности // ПМТФ.— 1973.— № 3.— С. 92.
14. Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б. Теория нестационарного горения пороха.— М.: Наука, 1975.
15. Лидский Б. В., Новожилов Б. В., Попов А. Г. Нестационарное горение твердого топлива вблизи границ погасания при спаде давления // Хим. физика.— 1985.— 4, № 5.— С. 721.
16. Земских В. И. и др. Влияние начальной температуры на характеристики нестационарного горения пороха // Горение конденсированных систем: Материалы V Всесоюз. симп.— Черноголовка: ОИХФ, 1977.
17. Иващенко Ю. С., Комаров А. С., Павленко В. П. Исследование электрофизических характеристик к-фазы при горении порохов баллистического типа // ФГВ.— 1975.— 11, № 2.— С. 213.
18. Маршаков В. Н., Лейпунский О. И. Горение и потухание пороха при быстром спаде давления // Там же.— 1967.— 3, № 2.— С. 231.
19. Маршаков В. Н., Мелик-Гайказов Г. В. Гашение модельных топлив с аномальной зависимостью скорости горения от давления // Там же.— 1983.— 19, № 5.— С. 46.

г. Москва

Поступила в редакцию 30/XII 1991

УДК 536.46

А. С. Мукасьян, В. А. Шугаев, Н. В. Кирьяков

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ФЛЮИДНЫХ ФАЗ НА ГОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В АЗОТЕ

Исследовано влияние газообразных флюидных фаз, образующихся в волне горения при десорбции газов из твердофазного реагента, на макрокинетические параметры процесса в системах металл Ti, Zr, Nb, Ta — азот. Показана возможность реализации двух режимов горения в этих системах при низких давлениях азота в зависимости от содержания сорбированной газовой примеси в порошке исходного твердофазного реагента: медленный макродиффузионный при большом и быстрый кинетический при малом количестве десорбирующегося в волне горения газа. Установлено, что критические параметры перехода в спиновое горение в большей степени зависят от наличия флюидной газовой фазы в порошке металла. Установлена природа возникновения спинового режима горения в системе металл — газ при низких давлениях последнего.

© А. С. Мукасьян, В. А. Шугаев, Н. В. Кирьяков, 1993.

Исследования процессов горения в системах твердое тело — газ в условиях естественной фильтрации окислителя показали, что существуют жесткие требования к чистоте газообразного реагента. Присутствие в нем небольшого количества инертной примеси приводит к переходу в медленный макродиффузионный режим горения, что в условиях теплопотерь равносильно срыву процесса [1, 2]. Механизм подавления фильтрационного горения заключается в накоплении газового инерта в зоне реакции, что приводит к уменьшению перепада давления между фронтом горения и внешней средой [3]. Не менее интересные эффекты следует ожидать, если инертный газ выделяется во фронте горения из твердофазного реагента, в котором он присутствовал в виде сорбированной примеси.

Для изучения процессов горения использовали исходные порошки металлов и подвергнутые вакуумной термообработке. В последнем случае применяли метод термопрограммируемой десорбции (ТПД) с масс-спектральным детектированием [4, 5]. При этом наряду с вакуумным обезгаживанием порошковых материалов измеряли спектры ТПД газов — продуктов десорбции. Используемая установка позволяла в условиях замкнутого режима работы [6] после охлаждения образцов проводить реадсорбцию газов, выделившихся в реакторный объем при нагреве порошка, а также сорбцию известного количества газа образцами, предварительно обезгаженными в вакууме. Спектры ТПД измеряли при линейном законе нагрева до определенной температуры T_d обычно со скоростью $v_i = 3$ К/мин, а в ряде случаев с $v_i = 30$ и 90 К/мин.

Из порошков металлов, прошедших определенные стадии термообработки, прессовали цилиндрические образцы диаметром 5 и высотой 12—15 мм до одинаковой относительной пористости (обычно равной 50%). Затем их помещали в реактор, куда после предварительного вакуумирования напускали азот до известного давления. В экспериментах измерялись скорости горения u и поглощения газа $w = dp/dt$, глубина реагирования $\eta = \Delta m/m_0$ (m_0 — исходная масса образца, Δm — изменение массы после синтеза) и велась скоростная киносъемка процесса. В дальнейшем анализировали зависимости изменения макрокинетических параметров горения u , η , w от условий предварительной термообработки v_i , T_d .

Исследование качественного состава десорбируемого газа и определение относительного содержания каждой из его составляющих показали, что молекулярный водород — основной компонент газообразной флюидной фазы, выделяющейся в процессе прогрева из порошков исследуемых металлов. Его примерно на порядок больше общего количества других обнаруженных газовых примесей (CO, CO₂, H₂O). В таблице приведены некоторые сравнительные характеристики десорбции H₂ для исследованных порошков. Видно, что порошок Ti содержит наибольшее количество примесного водорода, поэтому все наблюдаемые далее особенности горения, связанные с наличием газовых флюидных фаз, наиболее полно проявляются в системе титан — азот.

На рис. 1 представлены результаты десорбции водорода из порошка титана. Кривая I показывает зависимость количества выделившегося водорода m_q в миллиграммах на 1 г Ti от T при нагреве порошка в замкнутом объеме. Интегральное количество водорода, десорбированного при $600 \div 1000$ К, $m_q^0 \approx 2,5$ мг/г. Суммарная ошибка при определении количества десорбируемого газа не превышала 10—15%. Известно [1], что во фронте волны горения реализуются быстрые режимы прогрева гетерогенной среды ($\sim 10^2$ — 10^3 К/с). Интересно было установить зависимость параметров газовой выделения от v_i . Из рис. 1 видно, что по мере увеличения v_i положение максимума пика десорбции сдвигается в область вы-

Состав	m_g , мг/г	T_d^{\max} , К	w/w_{\max}
Ti	2,5	778	1,0
Zr	0,6	983	0,1
Ta	0,4	773	0,12
Nb	0,15	679	0,08

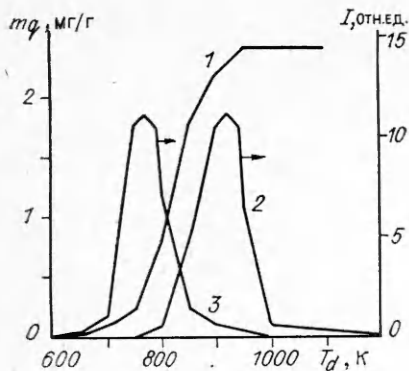


Рис. 1. Зависимость $m_q(T_d)$ (1) и ТПД-спектры водорода при нагреве образцов.

v_t , град/мин: 1 — 3, 2 — 30, 3 — 3.

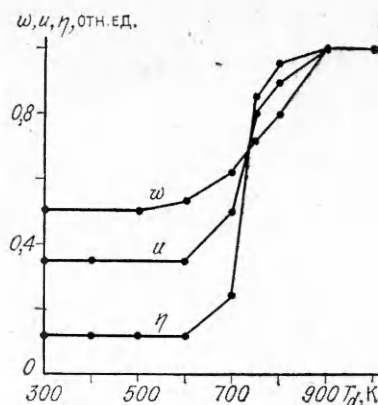


Рис. 2. Зависимости $w(T_d)$, $u(T_d)$ и $\eta(T_d)$.

соких температур: $T_d^{\max} = 770$ и 920 К при $v_t = 3$ и 30 град/мин соответственно. При этом расширяется и температурный интервал интенсивной десорбции.

Из приведенных данных следует, что в режиме квазиизотермической ($v_t \sim 3$ К/мин) термообработки порошка Ti в вакууме с постоянной откачкой при $T_d = 900 \div 1000$ К практически весь сорбированный газ удалится удалить из образца. Аппроксимация полученных данных по изменению T_d^{\max} с увеличением v_t на скорости прогрева, реализующегося в волне горения ($\sim 10^2$ К/с), позволяет утверждать, что процессы десорбции газов и взаимодействия азота с титаном могут происходить в одном временном и температурном интервале.

Для системы Ti—N₂ на рис. 2 представлены зависимости скоростей поглощения азота w и горения u , а также глубины реагирования η от температуры вакуумной термообработки порошка титана. Видно, что при $T_d = 700$ К резко увеличиваются макрокинетические параметры горения, а при $T_d = 800 \div 900$ К значения w на порядок, а u и η в 2 раза превышают исходные. Исследования микроструктуры, удельной поверхности, фазового и химического составов порошков, а также состава примесных элементов (с атомным номером $A > 5$) на поверхности с точностью до 10^{-2} % (по массе) методом Оже-спектроскопии показали, что все порошки по перечисленным параметрам не отличаются друг от друга в диапазонах погрешностей соответствующих измерений.

Для установления влияния количества сорбированного водорода на изменение параметров горения проведены эксперименты с образцами, спрессованными из порошков, подвергнутых предварительной термообработке с последующей сорбцией известного количества H₂. Зависимости $w(m_q)$ и $u(m_q)$ для предварительно обезгаженного в вакууме при $T_d = 900$ К порошка Ti показаны на рис. 3. Видно, что уменьшение w и u по мере увеличения количества сорбированного H₂ происходит практически безгистерезисно и при $m_q \sim 2,5$ мг/г их значения становятся равными исходным.

Уменьшение m_q понижает предел горения порошков металлов в азоте по давлению газообразного реагента, а также изменяет условия реализации различных режимов горения. На рис. 4 показаны параметрические области существования различных режимов горения в системе титан — азот. Видно, что в исследуемом диапазоне изменения насыщения металла водородом критическое давление срыва горения (нижняя кривая) уменьшается в 4 раза и также уменьшается давление перехода (верхняя кривая) горения в спиновой режим. Переход из области I в II менее резкий, чем из II в III.

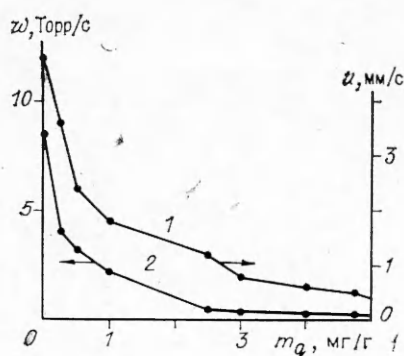


Рис. 3. Влияние количества сорбированного H_2 в твердофазном реагенте на скорости горения u (1), поглощения азота w (2).

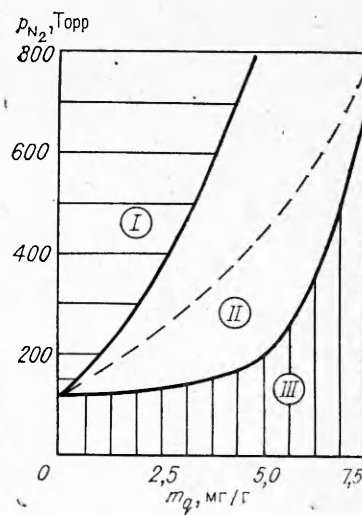


Рис. 4. Области существования различных режимов горения в системе титан — азот. I — стационарный поверхностный; II — спиновой; III — горение отсутствует.

Все описанные выше особенности горения системы титан — азот, связанные с наличием сорбированной примеси в порошке металла, качественно повторяются и для других исследованных систем ($Zr-N_2$, $Ta-N_2$, $Nb-N_2$). Изменяются только характерные критические температуры термообработки (см. таблицу), после которых резко изменяются параметры горения. Отметим, что даже для порошка ниобия с очень малым количеством примесных газов наблюдаемые макрокинетические эффекты количественно сопоставимы с вышеописанными для системы $Ti-N_2$. Рассмотрим простую физическую модель, объясняющую наблюдаемые закономерности. При $p_{N_2} < 0,1$ МПа и пористости образца $\sim 50\%$ в системе $Ti-N_2$ реализуется поверхностный режим горения [4]. Фронт волны распространяется по очень тонкому (~ 200 мкм) приповерхностному слою образца, фильтрационных затруднений, связанных с проницаемостью среды, не возникает.

Рассмотрим частицу Ti с определенным количеством сорбированного газа, находящуюся в атмосфере азота с давлением p_{N_2} . Во фронте волны горения она прогревается со скоростью $\sim 10^2$ К/с, при достижении некоторой температуры начинается активное взаимодействие азота с металлом с образованием конденсированного продукта. Как показано выше, в этом же температурном диапазоне имеет место процесс десорбции инертного в данных условиях газа из твердофазного реагента. В результате в некотором объеме вокруг частицы образуются два встречных газовых потока: водорода ($I_{H_2} \sim m_q$), направленного от поверхности порошка, и азота ($I_{N_2} \sim p_{N_2}$) к поверхности. Согласно гидродинамическому описанию диффузионных процессов [7], отношение g потоков азота к поверхности металла при наличии десорбции (I_{N_2}) и в случае ее отсутствия ($m_q = 0, I_{N_2}(0)$) можно представить в виде

$$g = \frac{I_{N_2}}{I_{N_2}(0)} \sim D_{N_2-H_2} \frac{p_{N_2}}{D_{N_2}} m_c,$$

где D_{N_2} , $D_{N_2-H_2}$ — коэффициенты самодиффузии и диффузии азота в водороде. Отсюда следует, что с увеличением m_q значение I_{N_2} уменьшается, что приводит к снижению брутто-скорости взаимодействия Ti с N_2 и скорости горения. Переход от медленного макродиффузионного режима горения исходного титана к быстрому (кинетическому) на обезгаженных образцах ($m_q < 0,05$ мг/г) обусловлен изменением соотношения газовых потоков, возникающих во фронте горения у поверхности отдельной частицы металла.

Известно, что впервые спиновый режим обнаружен при исследовании горения в системе титан — азот — аргон в [10] при $0,5 < p < 6$ МПа. Неустойчивость этого режима реализуется по мере роста относительной доли инертного газа в смеси. Позднее [11] в этой же системе показана возможность существования спинового горения при $0,014 < p < 0,5$ МПа. Установлено, что в чистом азоте такой режим наблюдается в области $p = 125 \div 750$ Торр, при этом причина этого явления не выясняется.

Как показали настоящие исследования, при удалении примесных сорбированных газов из порошка исходного титана удается реализовать стационарный режим горения в чистом азоте и при давлениях газа, значительно меньших 750 Торр. Реализация спинового горения здесь имеет ту же природу, что и в случае разбавления азота аргоном: возникновение диффузионных затруднений при выравнивании парциальных давлений инертной (примеси) и активной (азот) газовых составляющих у поверхности твердофазного реагента.

Полученные результаты позволяют объяснить некоторые расхождения в экспериментальных результатах, полученных при исследовании системы Ti — N₂. Так, анализ данных разных работ [1, 8, 9] по скорости горения титана в азоте при $p = 0,1$ МПа на образцах с практически одинаковыми пористостью, дисперсностью и составом примеси порошка показывает, что u меняется от 0,4 до 2,5 мм/с. Этот факт находит разумное объяснение с учетом рассмотренных здесь особенностей горения, связанных с различным количеством сорбированного водорода в исследуемых порошках.

Итак, в работе показана возможность реализации двух режимов горения в системах металл — газ при низких ($p < 0,1$ МПа) давлениях азота в зависимости от содержания сорбированной газовой примеси в порошке исходного твердофазного реагента: медленный макродиффузионный при $m_q > 0,1$ мг/г и быстрый кинетический при малом количестве десорбируемого в волне горения газа. Установлено, что критические параметры перехода в спиновое горение в большой степени зависят от наличия флюидной газовой фазы в порошке металла. Показано, что обнаруженные эффекты возникновения спинового режима горения при разбавлении азота инертным газом [10] и при малых давлениях азота [11] имеют одинаковую физическую причину.

Авторы выражают признательность А. С. Рогачеву за интерес к работе и плодотворную дискуссию, а также Е. В. Букрееву и С. И. Вожеву за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. // Докл. АН СССР.— 1972.— 206, № 4.— С. 905—908.
2. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Сенярский Б. С. К теории фильтрационного горения металлов // ФГВ.— 1976.— 12, № 3.— С. 323—332.
3. Алдушин А. П./АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1987.— 22 с.
4. Кирьяков И. В., Григорян Э. А., Сихарулидзе Г. Г. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника.— 1990.— 3, № 6.— С. 1121.
5. Grigoryan E. N., Kir'yakov N. V., Merzhanov A. G. Superconductivity: Materials, Physics and Application/Ed. A. Niku-Lari.— ICMAS, 1991.
6. Склярков А. В. // Успехи химии.— 1986.— LV.— С. 450.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1987.— С. 485.
8. Munir Z. A., Deevi S., Eslamlo-Grami M. // High Temp.— High Press.— 1988.— 20, N 1.— P. 19—24.
9. Мукасьян А. С., Букреев Е. В., Хусид Б. М. и др.— Минск, 1991.— (Препр./АН БССР. ИТМО; № 10).
10. Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П. // Докл. АН СССР.— 1973.— 208, № 4.— С. 892—894.
11. Филоненко А. К. Спиновое горение титана при пониженном давлении // ФГВ.— 1991.— 27, № 6.— С. 41—45.