

**А. Г. Струнина**, С. В. Дергачев, Л. К. Демидова, В. В. Барзыкин

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ И НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ МАЛОГАЗОВЫХ СОСТАВОВ

На модельных системах при наличии газовыделения в зоне прогрева реакции изучалась устойчивость стационарного режима и нестационарные явления при горении малогазовых составов. В качестве исследуемых объектов использованы железоалюминиевый, хромоциркониевый и железациркониевый термиты с добавкой трехокси молибдена. Изучено влияние основных параметров состава на границу устойчивости и проведен анализ смены режимов горения.

Интерес к вопросу устойчивости горения малогазовых составов (МГС), характеризующихся наличием конвективного теплопереноса дополнительно к кондуктивному теплообмену, обусловлен широким практическим применением систем с дегазацией примесей в СВС-технологии и сложных составов с большим конденсированным остатком в пиротехнике.

Устойчивость безгазового и фильтрационного горения, черты которых наследуют МГС, подробно изучена в работах [1—4], в [5—9] экспериментально изучались закономерности горения малогазовых систем, в [10] построена физико-математическая модель горения пористой смеси системы, способной к фронтальному реагированию, в [11] изучалось влияние на границу устойчивого стационарного режима определяющих параметров МГС.

Спиновые и другие режимы горения исследованы в [12—18]. Проанализирована смена режимов при изменении количества инертного разбавителя в исходной смеси, дисперсности компонентов и плотности запрессовки, скорости обдува горящего образца, начальной температуры образца и топологии его поверхности. Сделано заключение, что все известные нестационарные режимы могут реализоваться на одних и тех же системах при варьировании их параметров и изменении начальных условий процесса. Различные режимы легко поддаются перестройке вблизи границы их устойчивости.

В качестве реагирующих составов использованы хромоалюминиевый, железоалюминиевый и железациркониевый термиты, горение которых изучалось в [9, 16, 17]. Цель настоящей работы — исследование влияния газифицирующейся добавки на границу устойчивости стационарного режима горения термитных систем. К выбранным составам добавлялась трехокись молибдена, могущая возгораться при температурах, меньших температур горения основной системы. Тем самым моделировался процесс с газовыделением в зоне прогрева реакции, как в [9].

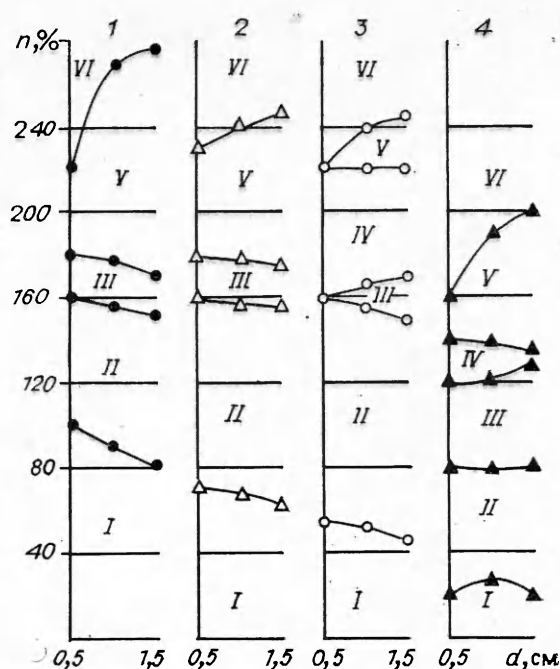
Для уменьшения калорийности к исходной смеси добавлялся продукт реакции. За базовый состав, на котором проводились основные эксперименты, выбран железациркониевый термит, отвечающий предъявляемым требованиям (он хорошо прессуется, имеет высокую температуру и скорость горения).

Приготовление образцов для исследования включало в себя сушку компонентов (24 ч при 120 °С), смешение их в соответствующих пропорциях и прессование до нужной плотности. Исследования, проведенные под микроскопом, показали, что в готовой смеси частицы горючего равномерно распределены среди меньших по размеру частиц окислителя. Исходный размер частиц алюминия (толщина чешуек) и циркония ~0,3 мкм, окиси железа ~1 мкм, однако в процессе смешения последние сильно измельчались.

Готовая термитная смесь запрессовывалась в цилиндрические образцы с плотностью  $\rho = 2,8 \div 3,1$  г/см<sup>3</sup>. Диаметр образцов  $d = 0,5, 1,0$  и 1,5 см,

Рис. 1. Области реализации различных режимов горения состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Zr} + n\text{ZrO}_2$ .

1 — безгазовое, 2—4 — с газообразующей добавкой (2 — 20, 3 — 40, 4 — 60 %  $\text{MoO}_3$ ). I — стационарное горение; II — пульсирующее; III — многоточечное (неупорядоченное спиновое); IV — низкотемпературное стационарное; V — спиновое; VI — отсутствие горения.



высота таблеток  $\sim 3d$ . Прессованные образцы поджигались тепловой волной от поджигаемого спирально подпрессованного воспламенителя. Для исключения удлинения образцов таблетка поджигалась с торцов. Температура горения определялась вольфрамрениевой термопарой, слой которой впрессовывался в центр образца в специальной пресс-форме. Показания термопары регистрировались шлейфовым осциллографом Н-117/1, скорость горения образца регистрировалась фоторегистратором ФР-11. Горение проводилось в атмосфере воздуха при нормальных условиях, образец помещался на асбестовую подложку.

Экспериментальные исследования процессов горения выбранного МГС проводили при изменении количества газообразующей добавки  $m$  (сверх 100 %) в термитном составе различной степени разбавления исходных компонентов продуктов реакции  $n$  (сверх 100 % стехиометрического состава) для прессованных образцов различного диаметра. Величина  $n$  варьировалась от соответствующей устойчивому стационарному режиму до затухания процесса, а  $m = 0 \div 60$  %.

Области реализации различных режимов горения термитного состава без газообразующей добавки (1) и с добавкой трехокси молибдена (2—4) представлены на рис. 1. Стационарное горение безгазового состава, протекающее очень интенсивно с разбрызгиванием искр и большим выделением тепла, реализуется от 0 до 80—100 % по параметру  $n$ . Введение газофицирующейся добавки сдвигает границу устойчивости в сторону меньших разбавлений (уменьшается параметр  $n$ ), т. е. стационарное горение реализуется при  $m = 20$  и 40 % в диапазоне от 0 до  $n = 60$ —70 %; до 45—55 и 20—25 %. С введением газообразующей добавки несколько уменьшается влияние диаметра горящего образца на границу устойчивого стационарного горения.

В отличие от области устойчивого стационарного режима горения, зона пульсирующего горения с увеличением газообразующей добавки в исходной смеси сначала расширяется до  $m = 40$  %, а при  $m = 60$  % вновь сужается. Области III соответствуют многоточечному (или неупорядоченному спиновому) режиму горения и наблюдается при всех выбранных параметрах  $m$ .

На малогазовых составах при  $m = 40$  и 60 % в области IV обнаружен режим горения, который в безгазовом и малогазовом при малых  $m$  отсутствует. Такой режим называем низкотемпературным стационарным, так как фронт горения перемещается стационарно, но температура и скорость горения имеют низкие значения. Визуально такой режим похож на медленное тление.

С позиции избытка энтальпии реализацию низкотемпературного стационарного режима можно объяснить наличием добавки, которая, испаряясь в зоне прогрева, уносит часть тепла через боковую поверхность.

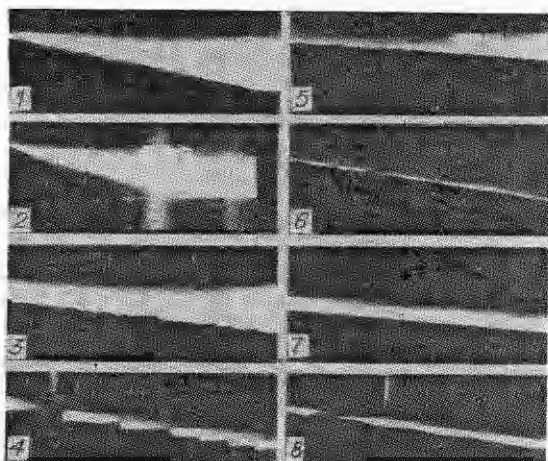


Рис. 2. Фоторегистрограммы процесса горения негазифицирующихся (1—4) и с газообразующей добавкой (5—8) составов железозиркониевого термита;  $d = 1$  см. Количество инертного разбавителя: 1, 5 — 8,0; 2, 6 — 160; 3—7 — 200; 4, 8 — 240 % (сверх 100 %).

Этим «съедается» некоторое количество избытка энтальпии, при этом одновременно увеличивается поток тепла из зоны реакции в сторону непрореагировавшего вещества.

Областям V соответствует упорядоченный спиновый режим горения, но при  $m = 40,60$  % он отличается от спинового горения безгазового состава тем, что здесь нет точечных очагов, а процесс представляет собой упорядоченное волнообразное перемещение фронта. В областях VI горение отсутствует.

На рис. 2 показаны фоторегистрограммы процесса горения безгазового состава и с газообразующей добавкой ( $m = 40$  %). На них можно проследить некоторое видоизменение спинового режима горения МГС по сравнению с безгазовым. Несмотря на то, что при спиновом горении МГС нет явно выраженных очагов и фронт перемещается волнообразно, на сгоревших образцах присутствуют следы прошедших очагов, которые похожи на следы спинового горения безгазовых систем.

Наличие газифицирующейся добавки уменьшает влияние диаметра образца на скорости горения (рис. 3). Зависимости температуры и скорости горения от количества инертного разбавителя в исходной смеси также имеют менее выраженный характер для МГС по сравнению с безгазовым (рис. 4, 5). Одна из причин этого заключается в наличии конкурирующей реакции циркония с кислородом воздуха. При увеличении  $d$  влияние такой реакции на горение снижается, и рост газообразующей добавки в составе также препятствует прохождению реакции циркония с кислородом воздуха и смягчает горение системы. При рассмотрении смены режимов горения необходимо также учитывать и роль конвективного переноса тепла возгоняющейся добавкой.

Экспериментальные данные по устойчивости горения МГС позволяют сделать ряд выводов:

а) введение газифицирующегося компонента снижает устойчивость стационарного горения всех исследованных термитных систем, сдвигая границу устойчивости в сторону меньших разбавлений инертным тугоплавким продуктом реакции;

б) в то же время наличие летучего компонента способствует появлению низкотемпературного стационарного горения железозиркониевого термита в некотором интервале температуры, где безгазовый состав горит нестационарно;

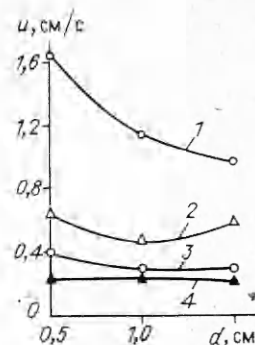


Рис. 3. Зависимость скорости горения составов от диаметра образца.

Количество инертного разбавителя: 1 — 60, 2, 3 — 40, 4 — 30 % (сверх 100 %) (обозначения количества газообразующей добавки аналогичны рис. 1).

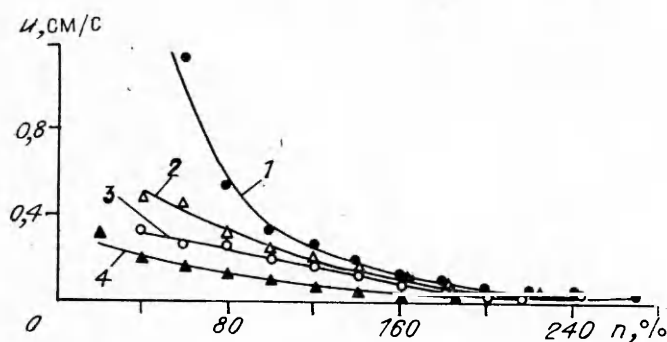
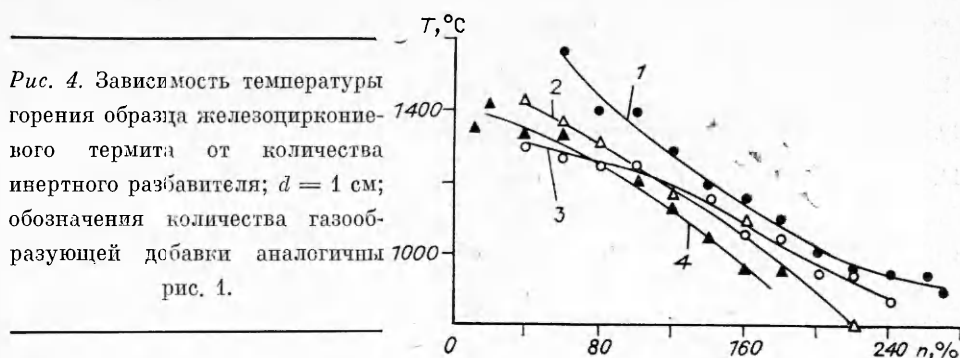


Рис. 5. Зависимость скорости горения образца железозиркониевого термита от количества инертного разбавителя;  $d = 1$  см; обозначения количества газообразующей добавки аналогичны рис. 1.

в) перестройка режимов горения МГС и затухание процесса происходят при горении более калорийных составов (с меньшим количеством инерта), чем в отсутствие летучего компонента;

г) зависимость температуры и скорости горения от  $n$  у МГС более слабая по сравнению с безгазовым составом;

д) влияние диаметра образца МГС на скорость горения не столь существенно, как у безгазовых составов, падение скорости малоразбавленных составов с увеличением  $d$  объясняется затруднением прохождения экзотермической реакции взаимодействия компонентов термитных систем с кислородом воздуха;

е) предел по горению МГС так же, как и негазифицирующихся термитных систем, с увеличением диаметра образца сдвигается в сторону менее калорийных (с большим количеством инерта) составов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // ФГВ.— 1971.— 7. № 1.— С. 19—28.
2. Максимов Э. И., Шкадинский К. Г. Об устойчивости стационарного горения безгазовых составов // Там же.— № 3.— С. 454—456.
3. Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Влияние теплотерь на распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе: Материалы III Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— М., 1972.— С. 104—109.
4. Сеплярский Б. С., Алдушин А. П., Шкадинский К. Г. Нестационарные явления при фильтрационном горении // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем.— Черногловка, 1977.— С. 29—32.
5. Блошенко В. Н., Бокый В. А., Боровинская И. П. // Проблемы технологического горения.— 1981.— 1.— С. 20—26.
6. Филоненко А. К., Вершинников В. И. Газовыделение от примесей при безгазовом горении смесей переходных металлов с бором // ЖХФ.— 1984.— № 3.— С. 430—434.
7. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. О механизме дегазации при СВС-процессах/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черногловка, 1984.— 13 с.

8. Скобельцов В. П. О роли газодинамического фактора при горении системы Ti — С // Горение конденсированных систем: Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черноголовка, 1989.— С. 94—95.
9. Струнина А. Г., Демидова Л. К., Бутакова Э. А. и др. Горение модельных малогазовых систем // ФГВ.— 1991.— 27, № 4.— С. 30—34.
10. Шкадинский К. Г., Струнина А. Г., Фирсов А. Н. и др. Математическое моделирование малогазовых составов // Там же.— 1991.— 27, № 5.— С. 84—91.
11. Струнина А. Г., Демидова Л. К., Фирсов А. Н. и др. Устойчивость стационарного режима горения малогазовых составов при тепломассообмене через боковую поверхность цилиндрического образца // Там же.— 1992.— 28, № 5.
12. Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская П. П. Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР.— 1973.— 208, № 4.— С. 892—894.
13. Филоненко А. К., Вершинников В. И. Закономерности спинового горения титана в азоте // ФГВ.— 1975.— 11, № 3.— С. 353—362.
14. Шкиро В. М., Нерсисян Г. А. О структуре колебаний при горении смесей титана с углеродом // Там же.— 1978.— 14, № 1.— С. 149—151.
15. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т. и др. Режимы неустойчивого горения безгазовых систем // Там же.— 1981.— 17, № 4.— С. 51—59.
16. Струнина А. Г., Дворянкин А. В. Влияние тепловых факторов на закономерности неустойчивого горения безгазовых систем // Докл. АН СССР.— 1981.— 260, № 5.— С. 1185—1188.
17. Дворянкин А. В., Струнина А. Г., Мержанов А. Г. Устойчивость горения термитных систем // ФГВ.— 1985.— 21, № 4.— С. 44—47.
18. Струнина А. Г., Бутакова Э. А., Демидова Л. К. и др. Горение безгазовых систем при криогенных температурах // Там же.— 1988.— 24, № 2.— С. 99—102.

*п. Черноголовка*

*Поступила в редакцию 27/VII 1992*

УДК 541.124

*К. В. Попов, В. А. Князик, А. С. Штейнберг*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Ti С В МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОГО ВЗРЫВА

Изучены закономерности взаимодействия в порошковой смеси титана с бором в интервале температур 1200—3500 К. Ввиду высоких скоростей химического превращения в указанной температурной области исследование взаимодействия Ti с В изотермическими методами практически невозможно. В связи с этим в работе был использован метод электротеплового взрыва. Эксперименты проводились на двух порошковых смесях с атомными соотношениями бор/титан, равными соответственно 2 и 1, а также на образцах, в которых в реакционную смесь добавлялся инертный разбавитель — порошок диборида титана. Приведены типичные термограммы и проанализированы зависимости интенсивности химического тепловыделения от температуры. Сделан вывод о том, что интенсивная реакция в смеси начинается задолго до плавления Ti. Обнаружен аномальный с точки зрения классического термического анализа результат — чем выше темп нагрева смеси, обусловленный мощностью электрического источника, тем ниже уровень интенсивности химического тепловыделения при заданной температуре. Указанный эффект, по мнению авторов, объясняется двухстадийностью взаимодействия.

Настоящая работа посвящена изучению макрокинетики высокотемпературного взаимодействия в порошковой смеси Ti + В. Характерной особенностью горения данной системы является тот факт, что достигаемая при этом температура  $T_r = 3190$  К [1], равная температуре плавления диборида титана, выше температур плавления Ti (1938 К [2]) и бора (2300 К [2]) [3, 4]. Согласно существующим представлениям [5], титан, плавящийся раньше бора, растекается под действием капиллярных сил по порам между частицами бора. С появлением жидкой фазы интенсифицируется диффузия бора в титан [6]. Одновременно в объеме расплава возникают зародыши твердофазного продукта реакции. Волна горения в порошковой смеси Ti + В имеет широкую зону догорания, возникающую вследствие торможения реакции продуктами синтеза [5].

По зависимости скорости горения от температуры рассчитаны энер-