

ТРАНСФОРМАЦИЯ ТЕПЛОВОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ И МОРФОЛОГИИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ СИСТЕМ $\text{SiO}_2\text{-Al(Zr)-C}$ ПРИ ПОДХОДЕ К КРИТИЧЕСКИМ УСЛОВИЯМ ПОГАСАНИЯ

Г. А. Нерсисян, С. Л. Харатян, Л. С. Абовян, Г. Л. Хачатрян

Институт химической физики НАН РА им. А. Б. Налбандяна, 375044 Ереван, Республика Армения

Исследованы закономерности горения систем $\text{SiO}_2\text{-Al(Zr)-C}$ при подходе к критическим условиям погасания. С помощью термопарной методики получены распределения температур по зонам горения. Показано, что при горении образцов диаметром, не превышающим 8 мм, из-за тепловых потерь возникает градиент температуры по сечению образца, который трансформирует тепловую структуру волны горения и приводит к неоднородности конечного продукта. Приведены новые данные о механизме формирования продуктов реакции.

Распространение зоны горения в конденсированных системах в реальных условиях сопровождается тепловыми потерями, что может привести к срыву горения. Вопрос о пределах распространения зоны горения в конденсированных системах подробно рассмотрен в работах [1, 2]. Установлено, что в общем случае условие погасания определяется критерием устойчивости $K_1 = \beta(T_{\max} - T_0)$, где $\beta = (\partial \ln u / \partial T_0)_p$ — температурный коэффициент скорости горения, а T_{\max} — температура, соответствующая максимуму скорости тепловыделения в волне, T_0 — начальная температура горения. Если $K_1 > K_{cr} = 4$, то устойчивость горения нарушается и при определенных значениях K_1 наступает погасание. Установлено, что для широких зон химических реакций отношение скорости горения на пределе горения к адиабатической скорости горения составляет $u_{ad}/u_{lim} = e^{1/2}$.

В работах [3, 4] с использованием микропарной методики были исследованы изменения тепловой структуры волны горения систем Me-B (где Me — это Nb, Ta, Zr) в условиях значительных тепловых потерь. Показано, что боковые тепловые потери существенно трансформируют тепловую структуру волны горения при подходе к пределу горения. При горении этих систем реализуются широкие зоны химических реакций. Среднее значение u_{ad}/u_{lim} составляет $\approx 1,4$.

Цель представленной работы — исследование влияния тепловых потерь на параметры горения,

тепловую структуру волны и морфологию конечных продуктов при протекании реакций $\text{SiO}_2 + \text{Zr(Al)} + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{ZrO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$, приводящих к образованию композиционных материалов.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления на цилиндрических образцах высотой $30 \div 40$ мм, диаметром $3 \div 30$ мм (при давлении прессовки $50 \div 1000$ кг/см²) с относительной плотностью $0,2 \div 0,6$ в среде газообразного азота при давлении 0,5 МПа. В опытах использовались порошки циркония марки ПЦрК (Донецкий химико-металлургический завод, Украина) с фракционным составом $\mu_{\text{Zr}} = 0,002 \div 0,015$ мм; алюминий марки АСД-4 и ПА-4 (Санкт-Петербург, Россия) с размерами частиц менее 0,01 и 0,063 мм соответственно; сажа марки П-803 гранулированный (ВНИИТУ, Россия) с размерами частиц менее 0,001 мм; молотый речной песок (Россия), содержащий 99 % SiO_2 (после отсева на фракции $0,001 \div 0,015$; $0,001 \div 0,05$; $0,05 \div 0,08$; $0,08 \div 0,1$; $0,1 \div 0,125$; $0,125 \div 0,16$ и $0,16 \div 0,2$ мм). В качестве активатора реакции использовали порошкообразный политетрафторэтилен $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ марки FT-4 (Кусковский химический завод, Россия) с размером частиц менее 0,01 мм. В качестве углеродсодержащей газовыделяющей добавки применяли порошкообразный полистирол $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$ (Кусковский химический завод, Россия) с размером частиц менее 0,01 мм. Максимальная температура горения (T_b) измерялась вольфрам-рениевой термо-

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 97-1613).

парой диаметром 0,1 мм. Среднее значение скорости горения (u_b) определялось по сигналам четырех термодпар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Сгоревшие образцы подвергались рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-3,0. Исследование микроструктуры изломов образцов (как сгоревших, так и исходных) проводилось на растровом электронном микроскопе BS-300.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Влияние теплотерь на параметры горения

Приближение к пределу горения осуществлялось тремя способами: уменьшением диаметра исходного образца, разбавлением исходной смеси конечным продуктом, увеличением размера частиц кварцевого песка. В табл. 1 приведены составы исследуемых образцов.

Для исследования влияния диаметра образца на температуру и скорость горения исходные смеси утрамбовывали в трубки различного диаметра (3 ÷ 30 мм), изготовленные из тонкой бумаги. Эти образцы предварительно поджигались специальным приспособлением с целью исключения механического расширения горящего образца выделяющимися газами. На рис. 1 приведены зависимости температуры и скорости горения от диаметра исходных образцов. Видно, что для состава С1 наибольшее значение скорости горения ($u_{ad} = 0,35$ см/с) достигается при диаметре $d = 20 \div 30$ мм. С уменьшением диаметра скорость горения медленно падает. Срыв горения наступает при $d = 3$ мм. В этой точке $u_{lim} = 0,24$ см/с. Для состава С1 $u_{ad}/u_{lim} = 1,45$, что характерно для широких реакционных зон [2]. В отличие от состава С1 скорость горения состава С2 во всем исследованном интервале диаметров образцов практически постоянна и равна 0,28 см/с.

Т а б л и ц а 1

Составы исходных смесей

Состав	Соотношение компонентов в исходной смеси, моли					
	SiO ₂	Zr	Al	C	(C ₂ F ₄) _n	(C ₈ H ₈) _n
С1	1,0	1,0	—	0,8	0,065	0,012
С2	1,0	—	1,33	0,92	0,043	—
С3	1,0	—	1,33	0,92	0,01	—

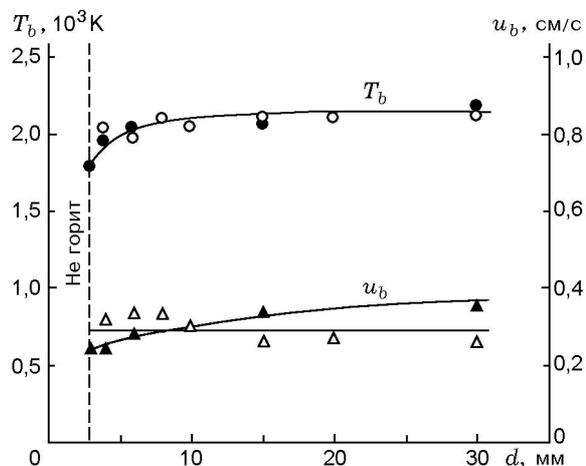


Рис. 1. Зависимости температуры и скорости горения от диаметра образцов составов С1 (●, ▲) и С2 (○, △)

Из зависимостей $T_b(d)$ следует, что для обоих составов при $d > 10$ мм теплотерии слабо влияют на температуру горения, она постоянна и практически одинакова для обоих составов (2150 К). При $d < 10$ мм нарушается адиабатичность процесса и температура горения уменьшается. Непосредственно перед погасанием для составов С1 и С2 она близка к 1900 К.

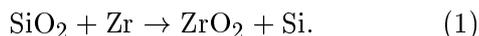
Исследование влияния степени разбавления (n) на параметры горения проводилось с составами С1 и С3, в которые в качестве разбавителя вводились конечные продукты составов ZrO₂/SiC и Al₂O₃/SiC. Образцы диаметром 30 мм при относительной плотности $\approx 0,5$ перед горением не поджигались. Согласно полученным результатам (табл. 2, строки 13–17), разбавление смеси С1 конечным продуктом приводит к одновременному снижению T_b и u_b . Максимальное разбавление конечным продуктом, при котором еще возможно распространение волны реакции, составляет 40 % массы неразбавленной смеси, дальнейшее увеличение разбавления приводит к срыву горения. В исследованном интервале значений n температура горения снижается от 2050 до 1450 К, а скорость горения — от 0,16 до 0,06 см/с. Как можно заметить, при разбавлении диапазоны изменения T_b и u_b значительно шире, чем в опытах с изменением диаметра образцов. В данном случае $u_{ad}/u_{lim} = 2,7$. Как показано в [3], столь большие значения u_{ad}/u_{lim} связаны с торможением реакции горения конечным продуктом. Падение температуры горения при разбавле-

Таблица 2

Значения параметров горения

№ п/п	Исходная смесь	d , мм	n , %	μ_{SiO_2} , мм	T_b , К	u_b , см/с
1	C1	3	—	0,001 ÷ 0,015	1780	0,24
2	— // —	4	—	— // —	1940	0,24
3	— // —	6	—	— // —	2020	0,28
4	— // —	15	—	— // —	2070	0,34
5	— // —	30	—	— // —	2170	0,35
6	C2	4	—	— // —	2020	0,32
7	— // —	6	—	— // —	1970	0,33
8	— // —	8	—	— // —	2080	0,33
9	— // —	10	—	— // —	2040	0,3
10	— // —	15	—	— // —	2090	0,26
11	— // —	20	—	— // —	2100	0,27
12	— // —	30	—	— // —	2120	0,26
13	C1 + n	30	0	— // —	2050	0,16
14	— // —	— // —	10	— // —	2010	0,15
15	— // —	— // —	20	— // —	1880	0,09
16	— // —	— // —	30	— // —	1730	0,08
17	— // —	— // —	40	— // —	1450	0,06
18	C3 + n	— // —	0	— // —	2220	0,12
19	— // —	— // —	5	— // —	2160	0,11
20	— // —	— // —	10	— // —	2070	0,08
21	— // —	— // —	15	— // —	2050	0,07
22	— // —	— // —	18	— // —	1760	0,05
23	— // —	— // —	20	— // —	1730	0,04
24	C2	— // —	—	0,001 ÷ 0,015	2120	0,21
25	— // —	— // —	—	0,001 ÷ 0,05	2100	0,14
26	— // —	— // —	—	0,05 ÷ 0,08	2100	0,08
27	— // —	— // —	—	0,08 ÷ 0,1	2140	0,06
28	— // —	— // —	—	0,1 ÷ 0,125	2090	0,07
29	— // —	— // —	—	0,125 ÷ 0,16	2070	0,05
30	— // —	— // —	—	0,16 ÷ 0,2	2030	0,04

нии отражается не только на параметрах горения, но и на составе конечных продуктов. В частности, вблизи предела погасания реакция горения, как правило, до конца не идет и завершается на стадии восстановления:



Небольшое количество SiC, которое обнаруживается в продуктах реакции, является результатом догорания.

Аналогичные исследования, проведенные с составом СЗ, показали (в экспериментах использовался порошок алюминия марки ПА-4 с размером частиц менее 0,063 мм), что с увеличением содержания конечного продукта в исходной смеси в интервале $n = 0 \div 16$ % температура горения T_b монотонно уменьшается от 2200 до 2050 К (см. табл. 2, строки 18–23). Затем при $n > 17$ % происходит резкий спад T_b до 1730 К. Горение в этом низкотемпературном режиме нестационарное: скорость горения претерпевает глубокие депрессии. При этом среднее значение u_b резко не меняется и продолжает монотонно падать во всем интервале температур T_b . С увеличением содержания разбавителя до 20 % наблюдается искривление фронта горения, возникают неупорядоченные движения светящихся точек, что в конечном итоге приводит к погасанию фронта (при $n > 20$ %). При этом $u_{ad}/u_{lim} = 3$.

Отметим, что значения T_b и u_b для образцов, сгоревших в поджатом состоянии, больше, чем для неподжатых.

В изученных системах падение максимальной температуры горения, согласно существующим представлениям, заметно не отражается на скорости горения. Причиной падения скорости горения является уменьшение некоторой промежуточной температуры в ведущей реакционной зоне. Наглядным примером служат результаты, представленные в строках 24–30 табл. 2. Видно, что с увеличением размера частиц SiO_2 (μ_{SiO_2}) скорость u_b претерпевает сильное изменение (от 0,21 до 0,04 см/с), в то время как изменение T_b небольшое и составляет всего лишь 120 К. Полученный результат косвенно свидетельствует о том, что скорость горения главным образом определяется температурой начальных стадий процесса, в частности температурой стадии восстановления, где идет прямое взаимодействие кварцевого песка с металлическим алюминием.

2.2. Трансформация тепловой структуры волны горения

Теплопотери заметно сказываются также и на распределении температуры по волне горения в целом. Температурные профили, полученные при горении составов С1 и С2, приведены на рис. 2. Здесь T^* — температура начала химической реакции. Это та минимальная температура, при которой инициирование волны горения еще возможно. Согласно экспериментальным результатам $T^* = 1270$ К. Слева от оси ординат находится зона прогрева, справа — зона реакции. Из рис. 2, а видно, что при

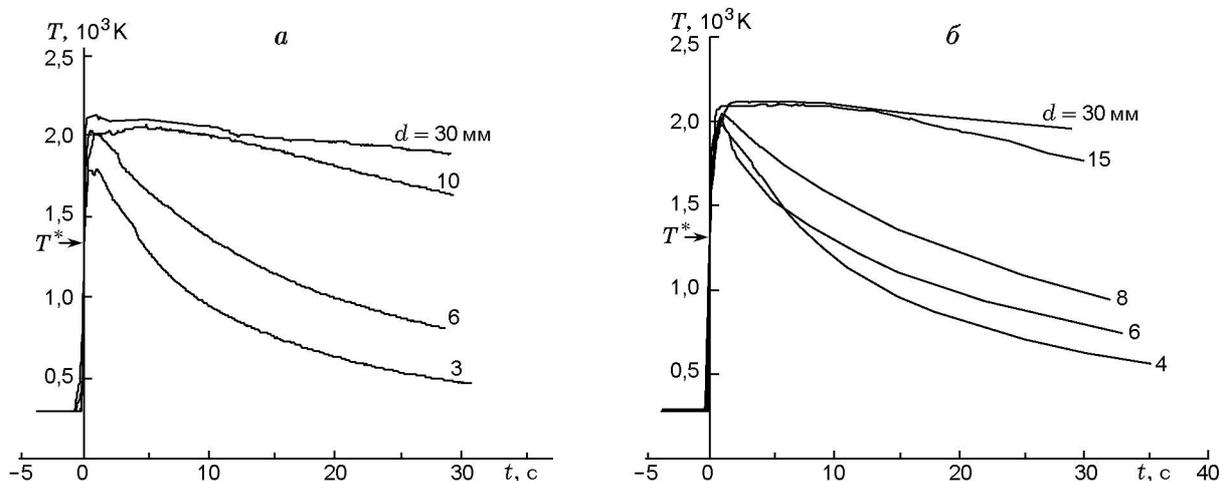


Рис. 2. Температурные профили при горении образцов составов С1 (а) и С2 (б) различного диаметра

уменьшении диаметра зона прогрева особых изменений не претерпевает. Нарастание температуры в этой зоне происходит примерно одинаково. Время нахождения реагирующей смеси в зоне прогрева не превышает $1 \div 2$ с. В тепловом отношении наиболее сильно трансформируются зона химической реакции и зона догорания. При $d = 30$ мм температура на максимуме держится почти постоянной в течение ≈ 30 с. С уменьшением диаметра образца это время сильно сокращается. Наиболее резкое падение температуры зарегистрировано при $d \leq 6$ мм. Здесь по достижении максимального значения температура начинает быстро падать и длительность процесса при максимальной температуре не более $1 \div 2$ с. По данным рис. 2, а скорость остывания образца критического диаметра составляет ≈ 40 К/с.

Аналогичная картина наблюдается при горении образцов состава С2 (рис. 2, б). Здесь температурные профили более гладкие, а срыв горения наступает при $d_{cr} = 4$ мм. Темп остывания образцов критического диаметра также составляет ≈ 40 К/с.

Отметим, что образцы малого диаметра ($d \leq 8$ мм) после горения имеют характерную неоднородность в радиальном направлении. Это особенно заметно на образцах состава С1. Если в середине образца продукт светлого цвета, то ближе к краям он становится черным. Как показали экспериментальные исследования, возникновение неоднородности в конечном продукте обусловлено неравномерным распределением температуры по образцу. В частности, три термопары, расположенные радиально в образце состава С1 диаметром 8 мм — на поверхности и на глубине 4 и 2 мм, показали различные значения температуры (рис. 3). Как видно, волна горения почти одновременно достигает трех термопар, что свидетельствует о ее плоской форме. Различие температур горения в середине образца и на его поверхности ≈ 750 К. Это и служит причиной появления неоднородности продукта в радиальном направлении.

2.3. Морфологические особенности продуктов вблизи предела погасания

Как уже отмечалось, у образцов малого диаметра ($d \leq 8$ мм) после горения наблюдается характерная неоднородность в радиальном направлении. Электронно-микроскопическим анализом были исследова-

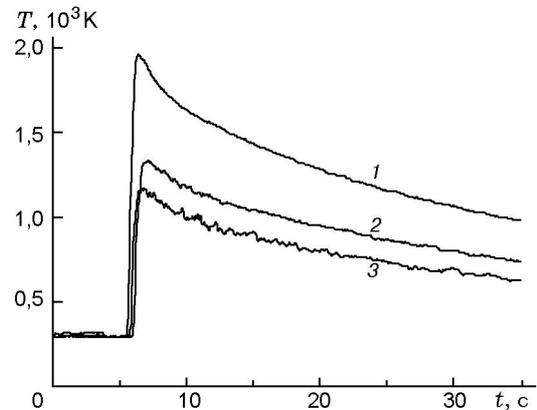


Рис. 3. Температурные профили по сечению образца диаметром 8 мм состава С1:

1 — температура в середине образца, 3 — на поверхности образца, 2 — между ними

ны все характерные участки образцов состава С1 диаметром 6 мм. Исследования проводились от края к середине образца. Полученные снимки представлены на рис. 4. Фрагмент на рис. 4, а соответствует начальным стадиям структурообразования, когда значение температуры не превышает 1400 К. На этом снимке крупным планом видна частица SiO_2 с характерной оболочкой. Такие структуры ранее были обнаружены при взаимодействии титана с галогенидами титана и углерода. Проводя аналогию между этими двумя системами, можно сказать, что здесь, вероятнее всего, оболочка состоит из фторидов циркония и углерода в виде смол. Образование оболочки происходит по реакции



По мере продвижения вглубь образца оболочка начинает плавиться (см. рис. 4, б). Здесь частица SiO_2 находится еще в твердом состоянии и механически как бы отделена от оболочки. Характерно то, что оболочка со временем принимает зернистое строение, а поверхность частицы SiO_2 покрывается мелкой «сыпью». При подходе к середине образца частицы SiO_2 начинают плавиться и диффундируют в оболочку. В полученном расплаве протекают основные реакции, приводящие к формированию конечного продукта. После плавления в местах частиц SiO_2 остаются характерные пустоты. В завершающей фазе процесса конеч-

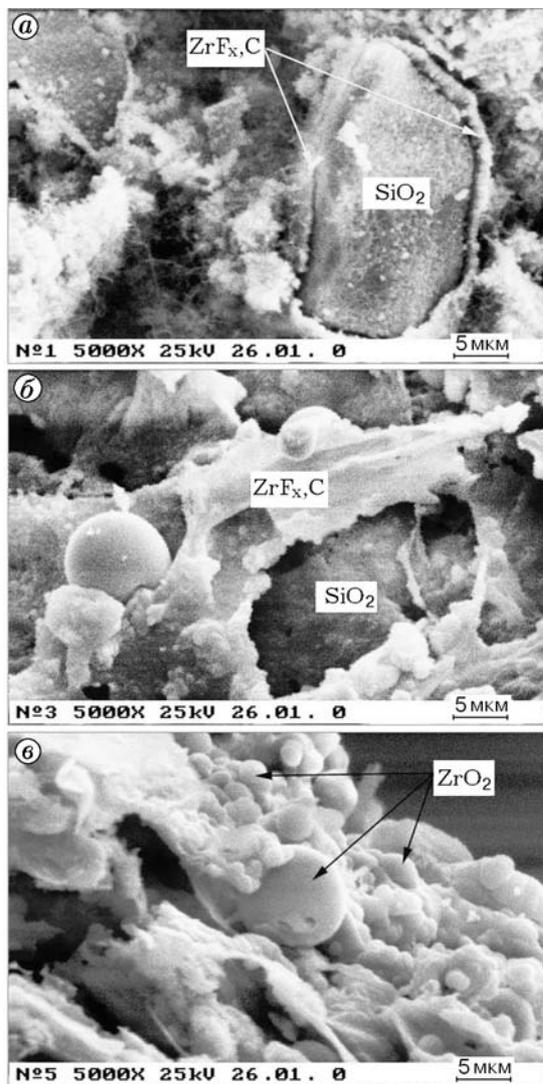


Рис. 4. Динамика формирования микроструктуры конечного продукта при горении образца диаметром 6 мм состава С1:

a — частица SiO_2 с твердой оболочкой (начальная стадия взаимодействия); *b* — частица SiO_2 с расплавленной оболочкой (промежуточная стадия взаимодействия); *в* — частицы конечного продукта

ный продукт принимает структуру, приведенную на рис. 4,в. Установлено, что шарообразные частицы представляют собой ZrO_2 , между которыми распределена мелкодисперсная фаза карбида кремния. Исследования, проведенные с составом С2, показали, что формирование конечного продукта протекает по аналогичной схеме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе осуществлено приближение к пределу горения тремя различными способами: уменьшением диаметра исходного образца, разбавлением исходной смеси конечным продуктом и увеличением размера частиц одного из реагентов. Установлено, что во всех случаях значительно трансформируется тепловая структура волны горения, причем основные изменения наблюдаются в зонах реакции и догорания. Показано, что при горении образцов диаметром, не превышающим 8 мм, по сечению образца возникают температурные градиенты, приводящие к неоднородности получаемого продукта. Микроструктурным анализом получены дополнительные данные о механизме формирования продуктов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И. Влияние теплопотерь на распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Горение и взрыв: Материалы III Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 104–109.
2. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. Автоколебательное распространение фронта горения в гетерогенных конденсированных средах // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 5. С. 613–626.
3. Зенин А. А., Нерсисян Г. А. Структура зон волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза боридов вблизи критических условий погасания // Хим. физика. 1982. № 3. С. 411–418.
4. Зенин А. А., Нерсисян Г. А. Структура зон волны СВС при образовании боридов вблизи критических условий погасания. Черноголовка, 1981. (Препр. / АН СССР; ОИХФ).
5. Нерсисян Г. А., Ефимов О. Ю. Механизм низкотемпературного горения и структурообразование в системе титан — поливинилхлорид // Хим. физика. 1994. Т. 13, № 10. С. 44–48.

Поступила в редакцию 25/V 2000 г.