

О НЕТЕПЛОЙ ПРИРОДЕ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ПРИ ГОРЕНИИ ХРОМА В АЗОТЕ

Б. Ш. Браверман, М. Х. Зиатдинов, Ю. М. Максимов

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
maks@fisman.tomsk.su

При реакции прессованных образцов из порошка хрома с азотом в диапазоне давлений $1 \div 8$ МПа и диапазоне относительных плотностей $0,47 \div 0,55$ наблюдалась не встречающаяся ранее нестационарность процесса горения нетепловой природы. Показано, что нестационарность обусловлена образованием трещин перед фронтом горения. Причиной разрушения образца является увеличение объема конденсированной фазы при образовании нитридов.

ВВЕДЕНИЕ

Макроперемещение конденсированного вещества, стимулированное экзотермической реакцией, может оказывать влияние на характеристики процесса горения и формирование продукта. В настоящее время эти процессы лучше изучены применительно к безгазовому горению.

В [1, 2] показано, что движение материала образцов под действием адсорбированных и растворенных газов, выделяющихся в процессе горения, влияет на скорость перемещения зоны реакции и форму конечных продуктов. Перемещение конденсированного вещества за фронтом горения безгазовых составов и сопутствующее ему расслоение продуктов могут привести к переходу горения из стационарного в автоколебательный режим [3]. В [4] экспериментально методом импульсного рентгеновского просвечивания установлено, что за фронтом горения системы Ti–C происходит деформация образцов, которая может стать причиной нестационарности горения. Однако экспериментально влияние деформаций и трещинообразования в образцах на фильтрационное горение порошков металлов ранее не изучалось.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовалось горение порошков хрома в азоте. При азотировании хрома объем материала увеличивается. Простые вычисления позволяют по известным плотностям нитридов хрома определить, что объем частицы

хрома при превращении ее в Cr_2N увеличивается на 27 %, при превращении Cr в CrN — на 49 %. По изменению объема по сравнению с чистым металлом нитриды хрома превосходят нитриды других металлов. Горение хрома происходит в твердой фазе [5], и, следовательно, возникающие при расширении напряжения не могут быть компенсированы за счет плавления и растекания жидкости.

В экспериментах использовали порошок хрома марки ПХ1С и газообразный азот. Горение изучали в бомбе постоянного давления. Из порошков прессовали цилиндрические образцы диаметром 25 мм и высотой $50 \div 70$ мм. Относительная плотность образцов изменялась от 0,47 до 0,55, давление азота — от 1 до 8 МПа. Образцы зажигали с верхнего торца. Часть образцов сжигали в цилиндрических трубках, изготовленных из металлической сетки с размером ячейки 0,1 мм, которые обеспечивали доступ азота к боковой поверхности образцов. Потребление азота определяли по изменению массы образцов. Скорость горения измеряли секундомером или фоторегистратором ФР-14. С целью изучения характера распространения фронта горения его останавливали путем резкого сброса давления азота и заполнения бомбы инертным газом (аргоном).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Горение порошков в оболочке из металлической сетки происходило стационарно во всем диапазоне давлений и плотностей. Визуально это проявлялось в перемещении фронта горения в виде плоской светящейся полосы в на-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32055).



Рис. 1. Форма фронта горения в азоте прессованного порошка хрома (давление азота 4 МПа)

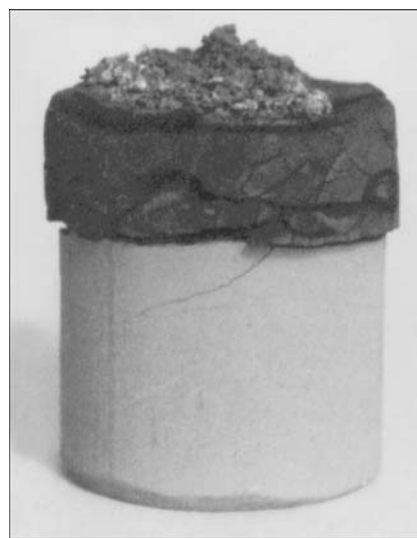


Рис. 3. Образец с остановленным фронтом горения

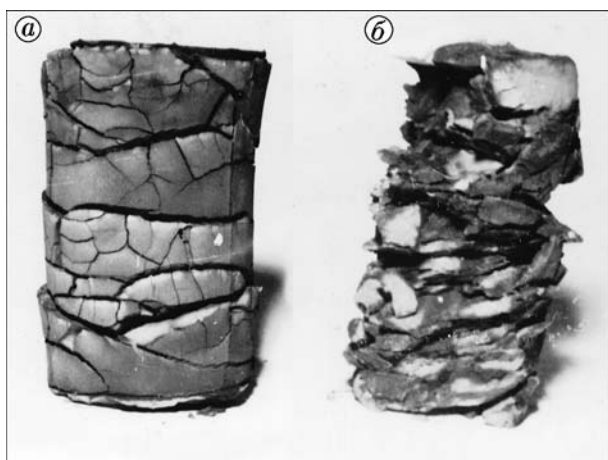


Рис. 2. Внешний вид продукта горения прессованного образца:

a — давление азота 1 МПа, *б* — 8 МПа

правления оси цилиндрического образца с постоянной скоростью.

При давлении азота $1 \div 8$ МПа и относительной плотности прессования $0,47 \div 0,55$ наблюдалось нестационарное горение образцов со свободной поверхностью. Фронт реакции распространялся по образцу в виде отдельных, беспорядочно перемещавшихся светящихся очагов. Это не позволяет отнести такой режим горения к какой-либо известной форме нестационарного горения (спин, автоколебания). Необычной чертой горения являлось

возникновение очередных очагов на некотором расстоянии от светящегося фронта реакции. При этом за очагом оставалось непрореагировавшее исходное вещество (рис. 1). В процессе горения образец частично разрушался. На сгоревших образцах наблюдалось большое количество трещин (рис. 2). Видны следы разрушения и непрореагировавшие участки образца (светлые фрагменты на рис. 2, *б*). Сравнение рис. 2, *а* и рис. 2, *б* указывает на то, что с увеличением давления азота разрушение образцов усиливается. Вероятно, это связано с тем, что при повышении давления от 1 до 8 МПа значительно увеличивается глубина превращения [5]. Средние скорости горения образцов со свободной боковой поверхностью в 1,2 раза меньше скоростей горения образцов такой же плотности в оболочке из металлической сетки при одинаковых давлении азота и относительной плотности.

Наиболее вероятной причиной такого протекания процесса представляется образование трещин перед фронтом горения, о чем свидетельствует ряд фактов. Во-первых, на рис. 1 видно, как светящиеся очаги горения выходят на поверхность образца по трещинам впереди сплошного фронта. Между фронтом горения и передовыми очагами имеется темная область непрореагировавшего вещества. Во-вторых, на образцах с остановленным фронтом горения наблюдаются трещины в несгоревшей части. На рис. 3 приведена фотография «закаленно-

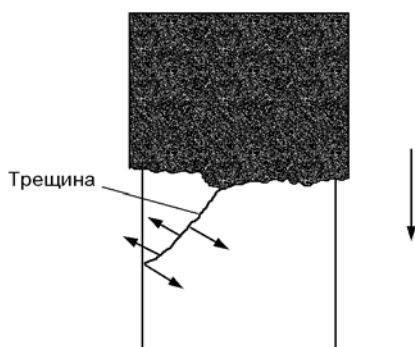


Рис. 4. Схема пересечения фронта горения трещиной:

стрелками показано направление распространения фронта горения от трещины

го» образца. Видна большая трещина перед остановленным фронтом горения. Кроме того, ряд мелких трещин не заметен на фотографии. В-третьих, на образование трещин именно перед фронтом указывает характер разрушения образцов. В процессе горения от образцов отделяются куски различного размера. В результате такого разрушения цилиндрические образцы с гладкой поверхностью приобретают «изъеденный» вид, подобный тому, что представлен на рис. 2,б. Исследование отделившегося материала показывает, что он состоит в основном из непрореагировавшего исходного хрома. Следовательно, трещинообразование, разрушение образцов и отделение от них фрагментов происходят в непрореагировавшей части впереди фронта горения. На рис. 4 схематически изображена ситуация, возникающая при пересечении фронта горения трещиной. Темным цветом обозначена сгоревшая часть образца. Трещина является каналом ускоренной (более легкой) фильтрации по сравнению с объемом прессованного образца, поэтому скорость распространения фронта горения вдоль трещины должна быть значительно выше средней скорости горения. Очаг реакции, продвигаясь вдоль трещины, выходит на боковую поверхность образца впереди общего фронта горения. В дальнейшем подобные новые очаги горения движутся по поверхности образца по сложной траектории, иногда близкой к горизонтальной. При этом локальная скорость движения очагов может быть больше, чем средняя скорость движения фронта горения в направлении оси образца. Подобное различие локальной и средней скоростей



Рис. 5. Внешний вид образца, сгоревшего в оболочке

наблюдается при спиновом горении [3, 6]. Так как трещины перед фронтом горения распределены нерегулярно, в движении очагов не наблюдается строгой периодичности, как в случае автоколебательного или спинового режима горения [3, 6]. Причиной образования трещин являются напряжения, возникающие при деформации горящего образца. На рис. 3 видно, что диаметр сгоревшей части больше диаметра исходного образца.

В прессованном образце частицы скреплены силами аутогезии и внутреннего трения, которые обеспечивают связность образца и сопротивление деформациям [7]. Увеличение диаметра в процессе горения вызывает распространение волн напряжений. Поскольку скорость волн напряжений обычно выше скорости тепловой волны, перед фронтом горения возникают напряжения, которые могут превысить предел прочности прессованного образца, что приводит к образованию трещин перед фронтом горения. При горении порошка хрома в оболочке из металлической сетки расширение образца в радиальном направлении ограничено, деформации малы, трещины не образуются, режим горения стационарный. На сгоревших образцах трещины отсутствуют (рис. 5).

Увеличение диаметра образца не может быть обусловлено выделением адсорбированных газов. Для проверки прессовали образцы из порошка хрома, отожженного в вакууме (10^{-3} Па) в течение 1 ч. При этом характер го-

рения не изменялся: образец разрушался, горение было нестационарным. Это позволяет считать, что адсорбированные газы не являются причиной образования трещин. Следовательно, наиболее вероятная причина увеличения размеров и разрушения образца — это изменение объема при образовании нитридов хрома.

ВЫВОДЫ

В работе впервые наблюдалась нестационарность фильтрационного горения, обусловленная трещинообразованием в несгоревшей части образца. Причиной трещинообразования является увеличение удельного объема при образовании нитридов хрома. Представляет интерес работа по дальнейшему изучению описанного явления, например, с использованием импульсного рентгеновского метода [4] (или подобного), что позволило бы наблюдать трещинообразование непосредственно в процессе горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Черногловка, 1978. (Препр./АН СССР ИСМАН).

2. Найбороденко Ю. С., Касацкий Н. Г., Лавренчук Г. В. и др. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем // Горение конденсированных и гетерогенных систем: Материалы VI Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Черногловка, 1980. С. 74–76.
3. Филоненко А. К. Нестационарные явления при горении гетерогенных систем, образующих тугоплавкие продукты // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975. С. 258–273.
4. Проскудин В. Ф., Голубев В. А., Бережко П. Г. О деформациях внутри горящих образцов // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 4. С. 78–83.
5. Браверман Б. Ш., Зиатдинов М. Х., Максимов Ю. М. Горение хрома в азоте // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 5. С. 40–45.
6. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т., Кучкин М. Н. Режимы неустойчивого горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 4. С. 51–58.
7. Андрианов Е. И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982.

*Поступила в редакцию 17/I 2001 г.,
в окончательном варианте — 10/IV 2001 г.*