

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
2. А. П. Дьяков, В. А. Струнина, Г. Б. Манелис. Матер. Четвертого Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1977.
3. В. И. Юхвид, Э. И. Максимов и др. ФГВ, 1973, 9, 2.
4. В. И. Юхвид, Э. И. Максимов и др. ФГВ, 1973, 9, 4.
5. В. И. Юхвид, Э. И. Максимов, В. С. Козлов. ФГВ, 1974, 10, 1.
6. Э. И. Максимов, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР. Сер. химическая, 1966, 3.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
8. С. С. Забродский. Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном слое. М.—Л.: ГЭИ, 1963.
9. Н. И. Гальперин, В. Г. Айнштейн, Б. Г. Кваша. Основы техники псевдооживления. М.: Химия, 1967.
10. Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт и др. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980.
11. В. И. Юхвид, Э. И. Максимов, С. И. Матвеев. Матер. Четвертого Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1977.
12. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ РЕЖИМОВ ГОРЕНИЯ МАЛОГАЗОВЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

*С. В. Костин, А. Г. Струнина, В. В. Барзыкин*  
(Черноголовка)

Теоретическое и экспериментальное изучение процесса зажигания гомогенизированных безгазовых систем тепловой волной горящего воспламенителя проведено в работах [1—3]. При теоретическом исследовании (численный счет соответствующей системы уравнений) предполагалось, что функция тепловыделения имеет вид

$$\Phi(T, \eta) = k_0 \exp(-E/RT)\varphi(\eta),$$

где  $E$  — энергия активации;  $k_0$  — предэкспоненциальный фактор;  $\eta$  — глубина разложения.

Такой вид функции тепловыделения справедлив для конденсированных систем, компоненты которых плавятся и успевают смешаться в зоне прогрева. В соответствии с этим для экспериментальных исследований [2, 3] выбраны мелкодисперсные термитные составы, температура горения которых в основном превышала температуру плавления реагирующих компонентов. Крупнодисперсные составы и системы с тугоплавкими компонентами не могут считаться гомогенизированными, и их функция тепловыделения имеет более сложный вид [4].

Необходимое условие протекания реакции в гетерогенных конденсированных системах — предварительное смешение реагентов. Скорость транспорта компонентов в этих системах много меньше скорости передачи тепла. Характер экзотермического реагирования зависит от ряда факторов: среди них — структура смеси, которая определяется формой частиц, дисперсностью, неравномерностью механического смешения компонентов при подготовке смеси (неоднородность концентрации компонентов по объему и недостаточно плотный контакт между частицами). Влияние некоторых из этих факторов на процесс горения рассматривалось в работах [4—6]. Ниже излагаются результаты экспериментального исследования влияния этих факторов на процесс инициирования гетерогенных систем тепловой волной горящего воспламенителя.

Таблица 1

## Характеристики горения и теплофизические параметры хромовоалюминиевого термита

Марка Al	S, м <sup>2</sup> /кг	n, %	$v_r \cdot 10^3$ , м/с	$T_r$ , К	$\lambda$ , $\frac{\text{Вт}}{(\text{м} \cdot \text{град})}$	$\Delta H \cdot 10^{-3}$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$
АСД4	444,4	99,51	7,7	2200	0,32	79
АСД3	317,4	93,57	6,5	2100	0,34	94
АСД1	177,2	97,31	4	2050	0,36	157
ПА-5	141,98	97,84	2,5	2100	0,28	200
ПА-4	97,2	96,46	1,9	2000	0,30	270
ПА-3	71,16	98,13	Не горит	Не горит	0,33	—

Примечание. n — доля активного Al.

## Выбор системы и постановка эксперимента

Использовали хромовоалюминиевый, вольфрамтитановый термиты и интерметаллическую смесь алюминия с титаном с различной дисперсностью входящих в них компонентов. Выбор системы определялся соотношением температур плавления исходных компонентов и продуктов реакции с температурами горения<sup>1</sup> соответствующих составов (см. табл. 1, 2). При температурах горения выбранных систем конечные продукты реакции, как правило, не плавятся, а из исходных компонентов плавится один (в хромовоалюминиевом термите и в системе Ti + Al) либо оба (вольфрамтитановый термит). Такой подбор систем позволяет рассмотреть зажигание и горение гетерогенной смеси при различном механизме взаимодействия компонентов. Методом последовательного высеивания исходные компоненты разделялись по фракциям. Форма частиц и состояние поверхности анализировались под микроскопом. По стандартной методике (газовыделение при взаимодействии Al с соляной кислотой) определялся процент активного алюминия и по газопроницаемости алюминиевого порошка — удельная поверхность частиц S. Параметры исходных компонентов приведены в табл. 1, 2.

Компоненты смешивались по методу «пьяной бочки» [7], в ряде случаев дополнительно перемешивались в ступке. Время перемешивания фиксировалось, структура подготовленной смеси анализировалась под микроскопом.

Приготовленные смеси запрессовывались до определенной плотности в шашки цилиндрической формы диаметром  $D = 10$  мм и высотой  $H = 1,5 \div 2D$ . Воспламенитель и поджигаемая система спрессовывались совместно. Неравномерность распределения плотности в прессуемых образ-

Таблица 2

## Характеристики горения и теплофизические параметры интерметаллических смесей

Марка Al	$d_{Ti}$ , мкм*	$v_r \cdot 10^3$ , м/с	$T_r$ , К	$\lambda$ , $\frac{\text{Вт}}{(\text{м} \cdot \text{град})}$	$\Delta H \cdot 10^{-3}$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$
АСД1	<65	2,9	1700	0,58	283
	75—90	2	1500	0,64	384
	>125	1,4	1500	0,65	557
АСД4	<75	3	1800	0,74	370
	75—90	2,2	1700	0,64	407
	>125	1,4	1700	0,7	700

\*) Фракция частиц титана определялась размером ячеек сит.

<sup>1</sup> Температура горения определялась вольфрам-ренийевыми термопарами, помещенными в центре образца.

цах существенно устранялась применением двухстороннего прессования. Теплофизические параметры приготовленных образцов определялись по методике [8].

Перемещение фронта горения по образцу фиксировалось фоторегистратором ФР-11. Обработка фоторегистраций методом графического дифференцирования позволила определить основные характеристики процесса: изменение скорости горения при перемещении фронта горения по воспламенителю и поджигаемому образцу при выходе на установившийся режим, среднюю скорость горения воспламенителя и поджигаемой системы, временные характеристики.

### Результаты эксперимента

**Влияние дисперсности и формы компонентов на закономерности процесса** изучали на выбранных составах (стехиометрических и разбавленных продуктах реакции), используя металлические частицы различной формы и меняя в большом диапазоне их размеры.

На рис. 1 в безразмерных координатах представлено изменение нестационарной скорости горения при перемещении фронта горения по воспламенителю (область отрицательных координат) и поджигаемой системе (область положительных координат);  $v''$  — стационарная скорость горения,  $x'' = a/v''$  — ширина прогретого слоя поджигаемой системы при стационарном горении<sup>2</sup>.

Воспламенитель и поджигаемый образец приготовлены из хромово-алюминиевого термита одинакового стехиометрического состава со сферической формой алюминиевых частиц разной удельной поверхности. Кривая 3 соответствует случаю, когда величина  $S$  для частиц воспламенителя в 1,8 раза меньше, чем у частиц поджигаемой системы. Сформировавшийся фронт горения начинает перемещаться по поджигаемой таблетке с нарастающей скоростью, сменяющейся кратковременной депрессией (см. рис. 1), либо сразу выходя на установившийся режим. Такое развитие процесса характерно для описанного ранее [1] индукционного режима зажигания.

Другой рассмотренный в [1] режим — режим «сжигания» — реализуется при иницировании хромовоалюминиевого термита воспламенителем, удельная поверхность частиц которого больше в 1,8 раза (см. рис. 1, 2) либо в 2,5 раза (см. рис. 1, 1), чем у частиц поджигаемой системы. Скорость горения поджигаемой системы вблизи границы раздела с воспламенителем падает, затем через 1—3 колебания выходит на стационарный режим. Заметим, что глубокие и часто продолжительные депрессии скорости горения в режиме «сжигания» вообще характерны для хромовоалюминиевых термитов. За время этих депрессий идет прогрев слоя поджигаемого термита вглубь от границы раздела с воспламенителем.

При продолжительных депрессиях потери тепла настолько велики, что иногда происходит потухание. При этом на поверхности шириной

При продолжительных депрессиях потери тепла настолько велики, что иногда происходит потухание. При этом на поверхности шириной

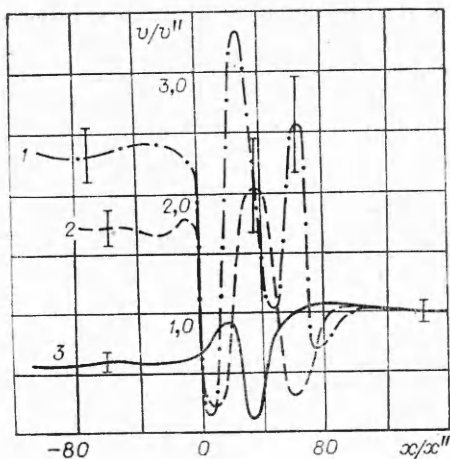


Рис. 1. Изменение с координатой нестационарной скорости горения хромовоалюминиевой системы.  $S$  ( $\text{м}^2/\text{кг}$ ) частиц алюминия в воспламенителе и поджигаемом термите соответственно: 444,4 и 177,2 (1), 317,4 и 177,2 (2), 177,2 и 317,4 (3).

<sup>2</sup> Доверительные интервалы (вертикальные отрезки на рисунках) посчитаны для доверительной вероятности  $\alpha = 0,8$  [9].

Т а б л и ц а 3  
Временные характеристики переходного процесса в термитной смеси

Смесь	S (м <sup>2</sup> /кг) частиц в		t <sub>д</sub> , с	t <sub>п</sub> , с
	воспламенителе	поджигаемой смеси		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2Al	444,4	177,2	0,6	1
	317,4	177,2	0,4	0,6
	177,2	444,4	0	0,4
	177,2	317,4	0	0,4
	444,4	97,2	0,6	1
	444,4	142	0,3	0,3
	97,2	444,4	0	0,2
	142,0	444,4	0	1

~2 мм вблизи границы раздела поджигаемого образца со шлаками сгоревшего воспламенителя можно увидеть выступившие блестящие капельки «росы» — застывший расплав алюминия. Чем больше отличаются воспламенитель и поджигаемый состав размерами частиц алюминия, тем больше продолжительность депрессии, амплитуда и частота колебаний скорости горения. Временные характеристики рассмотренных процессов приведены в табл. 3, 4 (точность не хуже 20%), где  $t_{п} = t_1 + t_2$  — полное время переходного режима. Точно выделить время зажигания  $t_1$  и время выхода на установившийся режим  $t_2$  по фоторегистрациям трудно.

Полное время переходного режима тем больше, чем больше разница в дисперсностях частиц алюминия в воспламенителе и поджигаемом составе. Это особенно ощущалось в режиме «сжигания», при котором полное время переходного процесса существенно увеличивается за счет депрессий скорости горения, характерных для этого режима зажигания. Времена депрессий  $t_{п}$ , являющиеся составной частью времени выхода на установившийся режим горения  $t_2$ , приведены в табл. 3, 4. Понятно, что, чем больше это время и чем глубже депрессия, тем больше вероятность затухания процесса. Интересно отметить, что, когда воспламенитель и поджигаемый состав содержат мелкодисперсные порошки алюминия АСД4 и АСД3 соответственно, переходный режим практически отсутствует — система квазигомогенна.

Аналогичные эксперименты проведены на хромовоалюминиевых термитах, стехиометрический состав которых на 15% разбавлен окисью алюминия. Уменьшение калорийности и теплопроводности, изменение структуры системы путем разбавления продуктами реакции привело к увеличению времени депрессии скорости горения в переходном процессе режима «сжигания», а также к уменьшению частоты колебаний скорости и количества колебаний до одного.

Использование в составах хромовоалюминиевых термитов порошков алюминия разных марок в воспламенителе и в поджигаемой системе дало

Т а б л и ц а 4  
Временные характеристики переходного процесса в интерметаллической смеси

Смесь	Размеры частиц в воспламенителе, мкм		Размеры частиц в поджигаем. системе, мкм		t <sub>д</sub> , с	t <sub>п</sub> , с
	Al	Ti	Al	Ti		
Ti+Al	5	75—90	5	125	5	8,5
	5	>125	5	75—90	0	2,4
	12	75—90	5	75—90	1	2,4
	5	75—90	12	75—90	0	2,3

Примечание. Для алюминия различных марок приведен эффективный диаметр частиц.

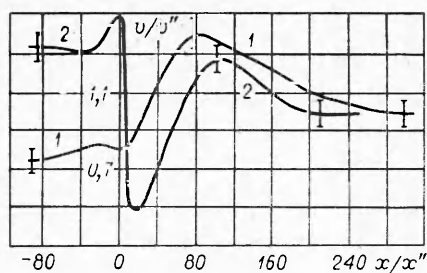


Рис. 2. Влияние дисперсности титана на переходной режим горения вольфрамотитанового термита.

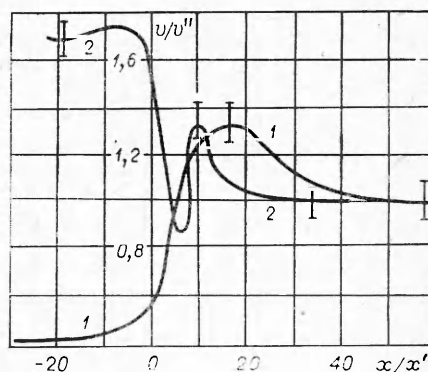


Рис. 3. Изменение с координатой нестационарной скорости горения интерметаллической системы. Фракция титана в воспламенителе и поджигаемой смеси соответственно:  $d > 125$  мкм и  $75 \leq d \leq 90$  (1),  $75 \leq d \leq 90$  и  $d > 125$  мкм (2).

возможность проанализировать влияние на развивающийся процесс размеров и формы частиц одновременно. Оказалось, что удобным параметром, определяющим режим зажигания при наличии частиц несферической формы, является их удельная поверхность. Временные характеристики переходного режима зажигания для хромовоалюминиевых систем, содержащих компоненты различной формы и размеров, рассмотрены выше при анализе табл. 3. Отметим, что термит на основе порошка ПА-3 не зажигается и не горит — это случай предела горения по дисперсности компонентов.

Изучение процесса инициирования вольфрамотитанового термита, в котором при температуре горения плавятся оба исходных компонента (причем один из них, а именно  $WO_3$ , одновременно разлагается в парах), показало, что и в этом случае величина удельной поверхности частиц титана — важный параметр, определяющий развитие переходного процесса горения системы. Варьированием дисперсности компонентов поджигаемой системы при фиксированном воспламенителе (хромовоциркониевый термит стехиометрического состава) можно регулировать режим зажигания (рис. 2). Переход от индукционного режима (см. рис. 2, 1) к режиму «сжигания» (см. рис. 2, 2) реализовался при замене частиц титана ПТС размером  $< 72$  мкм на частицы фракции  $> 160$  мкм.

При изучении зажигания интерметаллической смеси алюминия с титаном ( $Al + Ti \rightarrow AlTi$ ) тепловой волной горящего воспламенителя того же химического состава использовался титан трех фракций:  $d < 75$ ,  $75 < d < 90$  и  $d > 125$  мкм и порошок алюминия АСД4 и АСД1. Воспламенитель и поджигаемый состав содержали различные комбинации этих компонентов. Такие смеси в инертной среде горят только подогретыми [6], а на воздухе и без подогрева. Большая теплопроводность и особенности экзотермической реакции горения таких смесей на воздухе приводят к некоторым качественным изменениям картины зажигания в отличие от рассмотренных выше.

После сгорания воспламенителя наблюдается распространение «матовой» зоны прогрева и неполного реагирования вдоль поджигаемого образца. Затем на расстоянии 2—3 мм от границы раздела с воспламенителем в поджигаемом образце происходит яркая вспышка и начинается перемещение по ней своеобразного фронта горения, состоящего из тусклой и следующей за ней ярко светящейся зоны. При варьировании размера частиц титана в интерметаллической системе, содержащей алюминий АСД4, удалось реализовать различные режимы зажигания и изучить их особенности. Изменение нестационарной скорости горения (рис. 3) при индукционном режиме зажигания (кривая 1) и режиме «сжигания» (кривая 2) характеризуется длительными переходными режимами, малой амплитудой и частотой колебаний скорости. Времена депрессий (см.

табл. 4), наблюдавшиеся в режиме «сжигания», у интерметаллических систем значительно больше, чем у термитов, хотя скорость горения в момент депрессии больше. При режиме «сжигания» часто реализуются случаи, когда процесс прекращается в поджигаемом образце после распространения вдоль всего или части образца «матовой» зоны.

Варьирование в полидисперсной системе размера частиц алюминия (титан определенной фракции) приводит к не столь продолжительным и менее выраженным нестационарным явлениям в переходном режиме горения. Это может объясняться двумя причинами: во-первых, порошок алюминия значительно мельче порошка титана, во-вторых при температуре горения алюминий находится в расплаве, а титан в твердой фазе. В работе [6] показано, что процесс горения интерметаллической системы определяется в основном крупными частицами. На процесс инициирования волной горения, по-видимому, существенно влияет в первую очередь наличие в составе частиц большего размера.

**Влияние качества смешения** на закономерности процесса инициирования волной горения изучалось на различных термитных системах при различных способах перемешивания. Опыты, проведенные на стехиометрическом составе хромовоалюминиевого термита, показали, что способ перемешивания значительно меняет характеристики процесса зажигания волной горения. Так, при перемешивании в «пьяной бочке» характеристики процесса практически перестают изменяться лишь после трехчасового смешения<sup>3</sup>. При этом зажигание хромовоциркониевым воспламенителем реализуется с большой задержкой (примерно 5 с). Дополнив этот способ перемешивания растиранием поджигаемого хромовоалюминиевого термита в ступке, можно сократить (до двух раз) время задержки зажигания и повысить его надежность. Это объясняется тем, что при перемешивании в «пьяной бочке» (как показали наблюдения под микроскопом) не достигается плотный контакт между частицами горючего и окислителя.

При дополнительном растирании в ступке сцепление между частицами горючего и окислителя улучшается: металлические частицы как бы обмазаны слоем окислителя. Однако влияние качества смешения может быть нейтрализовано другими факторами — наличием жидкой фазы, хорошей текучестью и смачиваемостью порошка расплавом, разложением окислителя и пр. Опыты, проведенные со стехиометрическим составом вольфрамотитанового термита, содержащего плавящуюся и разлагающуюся трехокись  $WO_3$  и расплавляющийся  $Ti$ , показали, что процесс зажигания хромовоциркониевым воспламенителем и закономерности переходного режима горения мало зависят от способа перемешивания.

Если процесс инициирования стехиометрических смесей горящим воспламенителем при дополнительном перемешивании в общем облегчается, то влияние качества смешения систем, разбавленных продуктами реакции, весьма неоднозначно. В зависимости от физических свойств разбавителя — теплопроводности, температуры плавления, размера частиц, адгезионных свойств и др. — улучшение перемешивания может облегчить либо затруднить процесс инициирования, расширить либо сузить область горения этих систем.

**Влияние разбавителя** на процесс инициирования волной горения изучалось на вольфрамотитановом термите, разбавленном одним из продуктов реакции: либо окисью титана, либо порошком вольфрама. Развитие процесса зависит от процентного содержания и природы разбавителя. Так, при инициировании вольфрамотитанового термита хромовоциркониевым воспламенителем, который использовался как эталонный, увеличение процента разбавления поджигаемой системы окисью титана приводит к смене режима зажигания.

При использовании в качестве разбавителя порошка вольфрама либо окиси титана (30%-ное разбавление) процесс инициирования поджига-

<sup>3</sup> Бралась постоянная навеска перемешиваемого состава, и объем емкости не изменялся.



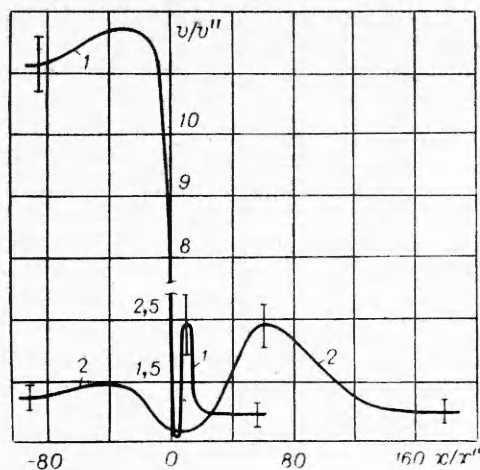


Рис. 4. Влияние разбавителя на нестационарную скорость горения смеси  $3\text{Ti} + 2\text{WO}_3 + \beta$ .  
 $\beta$ : 1 — 30%  $\text{TiO}_2$ , 2 — 30% W.

емой системы эталонным хромово-циркониевым воспламенителем развивается по-разному (рис. 4). Окись титана и порошок вольфрама различаются теплофизическими параметрами и удельным объемом. При одинаковом проценте разбавления наличие в системе порошка вольфрама обеспечивает большую теплопроводность состава, а окиси титана — большее объемное разбавление. Как видим, в более теплопроводной системе с

меньшим объемным разбавлением выход на стационарный режим горения затягивается (см. рис. 4, 2).

Итак, изучение процесса инициирования гетерогенных составов тепловой волной горящего воспламенителя показало, что:

1) наличие в воспламенителе и поджигаемой системе частиц горючего различного диаметра может (при прочих равных параметрах) привести к значительным колебаниям нестационарной скорости горения в переходном режиме горения;

2) чем больше разница в размерах частиц, тем больше амплитуда колебаний и область нестационарного горения;

3) при наличии частиц различного размера в составе реагирующих систем характер колебаний нестационарной скорости горения в переходном периоде определяется в основном крупными частицами;

4) влияние формы частиц на закономерности переходного режима не столь значительно;

5) улучшение качества смешения исходных компонентов стехиометрических составов облегчает процесс зажигания горящим воспламенителем (время зажигания сокращается, надежность зажигания возрастает); влияние степени смешения на характеристики процесса в разбавленных составах неоднозначно;

6) процесс инициирования волной горения при разбавлении стехиометрического состава продуктами реакции в значительной степени определяется природой разбавителя и его теплофизическими параметрами.

Поступила в редакцию 29/IX 1981

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Струнина, Т. М. Мартемьянова. ФГВ, 1974, 10, 4.
2. В. И. Ермаков, А. Г. Струнина, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1976, 12, 2.
3. А. Г. Струнина, В. И. Ермаков, Э. А. Аверсон. ФГВ, 1979, 15, 4.
4. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
5. Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1978.
6. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин. ФГВ, 1975, 11, 3.
7. В. П. Елютин, Ю. А. Павлов. Высокотемпературные материалы. Ч. 2. М.: Металлургия, 1973.
8. В. С. Волькенштейн. Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов. Л.: Энергия, 1971.
9. О. Н. Кассандрова, В. В. Лебедев. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970.