

7. G. W. Thomson. Chem. Rev., 1946, 38, 1.
8. Л. А. Вулис, Ш. А. Ершин, Л. П. Ярин. Основы теории газового факела. Л.: Энергия, 1968.
9. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1969.
10. Ю. А. Кустов, С. С. Рыбанин. ФГВ, 1970, 6, 1.
11. Л. Г. Лойцянский. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1970.
12. Г. Гребер, С. Эрк, У. Григуль. Основы учения о теплообмене. М.: ИЛ, 1958.
13. G. A. Marxman, M. Gilbert. Ninth Symp. (Intern.) on Combustion, Academic Press, 1963.
14. Л. А. Вулис. Тепловой режим горения. М.—Л.: ГЭИ, 1954.
15. Л. А. Вулис, Л. П. Ярин. ФГВ, 1970, 6, 4.

## О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ГАФНИЯ В ВОДОРОДЕ

Э. В. Агабян, С. Л. Харатян, А. Г. Мержанов  
(Ереван)

В работах [1, 2] изучено горение титана и циркония в водороде и показано, что в волне горения образуется  $\beta$ -твердый раствор водорода в металле, а гидридная фаза образуется при остывании продукта. Система  $\text{Hf} - \text{H}_2$  отличается от изученных ранее систем  $\text{Ti} - \text{H}_2$  и  $\text{Zr} - \text{H}_2$  тем, что имеет значительно более широкую область гомогенности гидридной фазы и более узкую область твердого раствора. Поэтому можно ожидать, что гидридная фаза при горении гафния в водороде будет образовываться непосредственно в волне.

Данная работа поставлена с целью экспериментальной проверки этого соображения и изучения механизма горения гафния в водороде.

Исследование фильтрационного горения и термодинамического равновесия в системе  $\text{Hf} - \text{H}_2$  проводилось в интервале давлений водорода  $0 < p_{\text{H}_2} \leq 600$  мм рт. ст. по методике, описанной в [1]. Эксперименты проводились с порошком гафния марки ГФМ-1 (ТУ-48-4-176-72) чистоты 99,34%. Размер частиц металла не превышал 10 мкм.

### Результаты эксперимента

**Равновесие в системе  $\text{Hf} - \text{H}_2$ .** Для обсуждения механизма фильтрационного горения необходимо, как отмечалось в [1, 2], пользоваться данными по термодинамическому равновесию, полученными для металла той марки, который используется в экспериментах по горению. С этой целью в данной работе экспериментально изучены зависимости равновесного состава от температуры в изобарных условиях. На рис. 1 представлены политермы равновесного состава, полученные в изобарных условиях. Как видно, предельный состав при  $T = 20^\circ\text{C}$  с повышением давления растет и достигает стехиометрической величины при  $p_{\text{H}_2} = 600$  мм рт. ст. Кроме того, изобарные кривые термодинамического равновесия в системе  $\text{Hf} - \text{H}_2$  аналогично кривым равновесия в системах  $\text{Ti} - \text{H}_2$ ,  $\text{Zr} - \text{H}_2$  [1, 2] состоят из двух ветвей. В низкотемпературной области в равновесии с водородом находится нестехиометрический дигидрид гафния, а в высокотемпературной — твердый раствор водорода в гафнии.

Для установления температурного интервала в зависимостях  $X = f(T)$  при  $p_{\text{H}_2} = \text{const}$ , в котором равновесна та или иная гидридная фаза гафния, обратимся к диаграмме состояния системы  $\text{Hf} - \text{H}_2$ , изобарное сечение которой при  $p_{\text{H}_2} = 0,1$  атм [3] представлено на рис. 2. Согласно диаграмме, в системе гафний — водород образуются три стабильные фазы:  $\delta$ -фаза с гранцентрированной кубической структурой (ГЦК),  $\epsilon$ -фаза с гранцентрированной тетрагональной структурой и  $\alpha$ -твердый раствор водорода в гафнии с гексагональной плотно упакованной решеткой.  $\epsilon$ -фаза

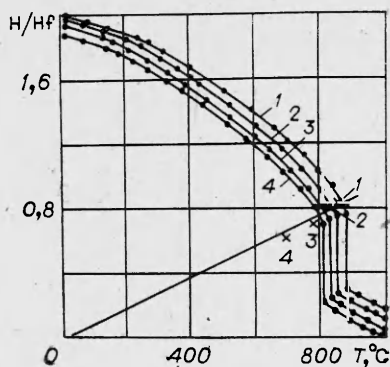


Рис. 1. Равновесные кривые состав — температура в системе Hf — H<sub>2</sub> при давлении водорода, мм рт. ст.: 1 — 600, 2 — 400, 3 — 200, 4 — 100; x — данные по горению (нумерация точек соответствует нумерации изобар).

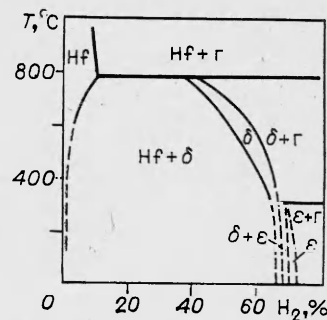


Рис. 2. Избранное сечение диаграммы состояния системы Hf—H<sub>2</sub>.

образуется при атомном содержании водорода в сплаве выше 65,3% ( $X = 1,88$ ), а  $\delta$ -фаза гомогенна в области 40—65% H ( $X = 0,6 \div 1,8$ ). Из рис. 2 видно, что при температуре 780°C  $\delta$ -фаза разлагается на  $\alpha$ -твердый раствор и водород, а при  $T = 280^\circ\text{C}$  происходит разложение  $\epsilon$ -фазы на  $\delta$ -фазу и водород. Таким образом, скачки состава, наблюдаемые при 800—880°C (см. рис. 1), соответствуют, согласно фазовой диаграмме, переходу  $\delta$ -фазы в  $\alpha$ -твердый раствор водорода.  $T_* = 810^\circ\text{C}$ , соответствующая изобаре  $p_{\text{H}_2} = 100$  мм рт. ст., отвечает  $\delta \leftrightarrow \alpha$ -фазовому превращению и неплохо согласуется с величиной, указанной на диаграмме состояния (см. рис. 2).

В низкотемпературной области (100—300°C) на кривых равновесия наблюдается небольшой перегиб, который в соответствии с диаграммой состояния следует отнести к  $\epsilon \leftrightarrow \delta$ -фазовому превращению. Как видно из рис. 1, область  $\alpha$ -твердых растворов очень узка (при изменении давления в диапазоне 100—600 мм рт. ст.  $X$  меняется в интервале 0,2—0,3).

При обсуждении механизма горения гафния в водороде, как будет показано ниже, особенно важны равновесные данные, относящиеся к  $\delta$ -фазе. В связи с этим получено эмпирическое выражение, отражающее связь равновесного состава от давления и температуры. В интервале давлений 100—600 мм рт. ст. и состава  $0,8 \leq X \leq 1,2$  экспериментальные данные по термодинамическому равновесию для  $\delta$ -фазы описываются (с точностью до 10%) формулой

$$X = 2,9 \cdot 10^{-2} \sqrt{p_{\text{H}_2}} \exp(20.000/RT), \quad (1)$$

которая показывает, что растворимость водорода в гафнии с образованием  $\delta$ -гидридной фазы подчиняется закону Сиверта ( $X \sim \sqrt{p_{\text{H}_2}}$ ).

#### Горение гафния в водороде.

Исследования проводились на цилиндрических таблетках диаметром 10 и высотой 10—12 мм. Относительная плотность таблеток варьировалась в пределах  $\Delta = 0,45 \div 0,6$ . Горение гафния в водороде изучалось при тех же давлениях, что и равновесие. Температура горения измерялась термомпарой, установленной в отверстие, просверленном на нижнем торце образца на глубину  $\approx 1/3$  высоты таблетки, а инициирование осуществлялось с противоположного

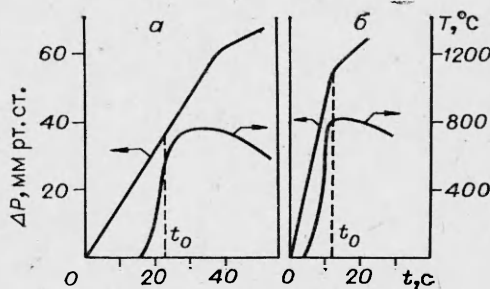


Рис. 3. Термо- и барограмма волны горения гафния в водороде при  $p_{\text{H}_2} = 400$  мм рт. ст. а) — исходный образец; б) дегидрированный образец.

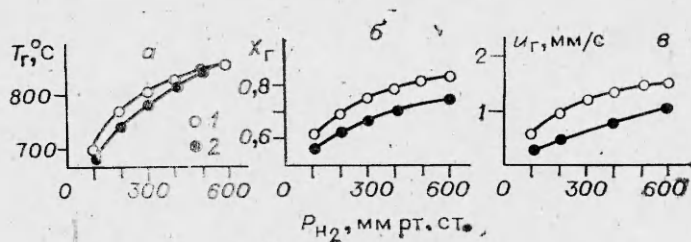


Рис. 4. Зависимость температуры горения (а), глубины гидрирования (б) и скорости горения (в) от давления водорода.  
1 —  $\Delta=0,45$ ; 2 —  $\Delta=0,6$ .

торца тепловым импульсом, возникающим при кратковременном пропускании электрического тока через вольфрамовую спираль.

На рис. 3, а представлены термо- и барограмма (изменение давления в системе за счет поглощения водорода металлом) процесса распространения фронта горения по таблетке, спрессованной из исходного порошка гафния (при фиксированных величинах относительной плотности образца и давления водорода). Видно, что время прохождения фронта горения по всему образцу (отмечено штриховой линией) не соответствует максимуму на термограмме и перегибу на барограмме. Дальнейшее увеличение температуры образца и рост поглощения водорода металлом, очевидно, связаны с объемным догидрированием образца после прохождения волны горения. Таким образом, распространение волны горения по таблетке исходного гафния можно представить следующим образом: первоначально фронт горения проходит по боковой поверхности образца и лишь затем возникает фронт горения, направленный в глубь образца (радиальный фронт гидрирования).

Поскольку система  $\text{Hf} - \text{H}_2$ , подобно системам  $\text{Ti} - \text{H}_2$  и  $\text{Zr} - \text{H}_2$ , легко диссоциирует, после отжига прогидрированной таблетки в вакууме при температуре  $1000^\circ\text{C}$  она практически полностью дегидрировалась (количество выделенного водорода равнялось количеству поглощенного). С этой таблеткой можно было повторно проводить эксперименты. Как видно из рис. 3, б, в случае прохождения волны по дегидрированному образцу максимум на термограмме и перегиб на зависимости  $\Delta p - t$  соответствуют времени достижения фронта горения нижнего торца образца, что свидетельствует о послойном режиме горения. Время прохождения волны горения по дегидрированному образцу, как следует из рис. 3, существенно меньше, чем по исходному. Для выяснения причины такого различия измерена проницаемость исходного и дегидрированного образца в калиброванном потоке газа (аргоне). Оказалось, что проницаемость дегидрированного образца при прочих равных условиях в 1,5 раза выше проницаемости исходного, что хорошо согласуется с относительным изменением времени распространения волны горения. Все данные по горению, представленные ниже, получены на дегидрированных таблетках.

На рис. 4 приведены зависимости максимальной температуры горения  $T_r$ , глубины гидрирования во фронте горения  $X_r$ , а также скорости горения от давления. Как видно, повышение давления водорода приводит к росту указанных величин, а увеличение плотности образца — к уменьшению этих параметров. При давлении 50 мм рт. ст. таблетка не закипала.

#### Обсуждение результатов

Сопоставление данных по горению с термодинамически равновесными величинами позволяет высказать некоторые соображения о режимах фильтрационного горения гафния в водороде. На рис. 1 приведены экспериментальные значения температуры горения и глубины гидрирования ( $T_r$ ,  $X_r$ ), соответствующие условиям горения гафния при различных давлениях. С повышением давления во фронте горения создаются усло-

вия, близкие к термодинамически равновесным, и при давлении 400—600 мм рт. ст. во фронте горения устанавливается термодинамическое равновесие. Такой режим, аналогично [4], назван кинетическим режимом горения с полным превращением вещества, хотя степень гидрирования далека от стехиометрического значения.

В свете приведенных данных по термодинамическому равновесию становится ясной причина неполного превращения в волне горения, ибо, как видно из рис. 1, полному превращению препятствует диссоциация продукта. Необходимо также отметить, что по величине глубины превращения в волне горения можно, исходя из кривых равновесия и диаграммы состояния, судить о фазовом составе продукта, ответственным за распространение волны гидрирования. Поскольку экспериментальные точки ( $T_r$ ,  $X_r$ ) относятся к области гомогенности  $\delta$ -фазы, можно заключить, что ведущей стадией распространения волны горения является образование гидроксида гафния со структурой ГЦК. Этим механизм горения гафния в водороде отличается от механизма горения титана и циркония, где в волне горения образуется  $\beta$ -твердый раствор водорода в металле.

Если при  $p_{H_2} \geq 400$  мм рт. ст. имеет место совпадение характеристик горения с термодинамическими равновесными, то при понижении давления наблюдается существенное отклонение от равновесия. Как видно из рис. 1, при  $p_{H_2} = 200$  мм рт. ст. экспериментальная точка ( $T_r$ ,  $X_r$ ) находится значительно ниже соответствующей изобарной равновесной кривой. При дальнейшем понижении давления (до предела горения по давлению) отмеченная разница еще более увеличивается. Причина несоответствия характеристик горения ( $T_r$ ,  $X_r$ ) равновесным значениям, как показывает анализ полученных данных, заключается в том, что фильтрация водорода при увеличении относительной плотности образца, как и при уменьшении давления газа, происходит не так быстро и может стать лимитирующей стадией, вследствие чего во фронте горения устанавливается давление, которое оказывается ниже внешнего. Иначе говоря, создается перепад давления между внешней средой и фронтом горения. Аналогичная ситуация наблюдалась и при горении циркония в водороде, результаты исследования которой подробно обсуждены в [2]. Как видно из рис. 1, для фиксированной плотности образца через точки ( $T_r$ ,  $X_r$ ) можно провести прямую адиабатического разогрева

$$T_r = T_0 + Q_p/c_p \cdot X_r, \quad (2)$$

по значению углового коэффициента которого можно оценить эффективное значение теплоемкости  $\bar{c}_p$  ( $\bar{c}_p \approx 18$  кал/(моль · град) для области  $T \approx T_r$  и  $X \approx X_r$ ). Энтальпия образования монооксида гафния, согласно [5], принята  $Q_p = 20$  ккал/моль. Следует отметить, что в литературе нет данных по концентрационно-температурным зависимостям теплоемкости гидридных фаз гафния и, определенные из экспериментов по горению значения теплоемкости могут быть использованы как приближенные значения для расчета  $T_r$ .

Решая совместно уравнение термодинамического равновесия (1), которое можно записать как  $X = A \sqrt{p_{H_2}} \exp(\Delta H/RT)$ , с уравнением (2), получим выражение, связывающее температуру горения  $T_r$  с  $p_{H_2}$  и  $T_0$ . При  $X = X_r$  и  $T = T_r$  имеем

$$\frac{T_r - T_0}{\sqrt{p_{H_2}}} = \frac{AQ_p}{\bar{c}_p} \exp(\Delta H/RT). \quad (3)$$

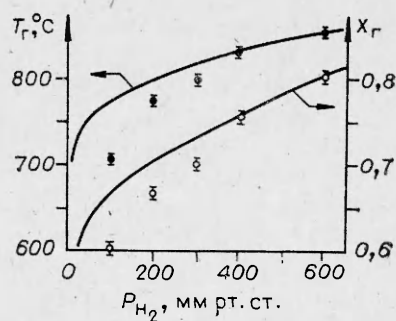


Рис. 5. Зависимость расчетной температуры горения  $T_r$  и глубины гидрирования  $X_r = H/H_f$  от давления водорода.

Из (3) по спрямлению в координатах  $\ln[(T_r - T_0)/\sqrt{p_{H_2}}]$ ,  $1/T_r$  можно определить  $\Delta H = 25$  ккал/моль, что близко к величине, полученной из данных по равновесию (20 ккал/моль). Величина  $\Delta H$  неплохо согласуется с энтальпией образования моногидрида гафния  $Q_p$ .

На рис. 5 приведены зависимости  $T_r$  и  $X_r$  от давления, рассчитанные по уравнениям (1) и (2). Там же для сопоставления нанесены экспериментальные данные. Как видно, при  $p_{H_2} \geq 400$  мм рт. ст. экспериментальные значения согласуются с расчетными, что указывает на переход от фильтрационного к кинетическому режиму горения.

Для скорости распространения волны горения от давления полученные экспериментальные данные хорошо описываются формулой

$$u_r = k \cdot \sqrt{p - p_{кр}},$$

где  $k = 0,13$  мм/(с · мм рт. ст.<sup>1/2</sup>),  $p_{кр} = 50$  мм рт. ст. Обращает на себя внимание то, что полученная зависимость скорости горения от давления аналогична зависимости равновесного состава от давления, описывающейся законом Сиверса.

Поступила в редакцию 13/VII 1981,  
после доработки — 12/III 1982

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян и др. ФГВ, 1979, 15, 3.
2. Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1980, 16, 35.
3. Ю. В. Левинский. Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Металлургия, 1975.
4. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, 215, 3.
5. Гидриды металлов/Под ред. В. Мюллера и др. М.: Атомиздат, 1973.

### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗОНА ФРОНТА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕН.

#### VIII. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЦИКЛОГЕКСИЛНИТРАТА НА СТРУКТУРУ ФРОНТА ПЛАМЕНИ ГЕКСАНА

*В. К. Манжос, Б. Я. Колесников, Л. И. Копылова, Г. И. Ксандопуло*  
(Алма-Ата)

В сообщении [1] описаны профили составов исходных веществ и продуктов реакций в предпламенной зоне для пламен смесей гексана с кислородом и аргоном. Известно [2], что дополнительное введение в топливо добавок — инициаторов цепей — приводит к интенсификации горения. Среди большого числа подобных добавок своеобразное влияние на скорость горения оказывает циклогексилнитрат (ЦГН) [3], который в зависимости от его содержания в горючей смеси может играть роль и промотора, и ингибитора.

#### Экспериментальная часть

В работе изучались профили составов и температур в низкотемпературной зоне пламени распыленного гексана. В горючую смесь состава (%): гексан — 2,1, кислород — 19,8 и аргон — 78,1, т. е. с почти стехиометрическим соотношением топливо — кислород, — вводили ЦГН.

Исследовалась структура двух пламен с добавками ЦГН. Поскольку результаты сравниваются с пламенем 2 распыленного гексана, описанного в [1], здесь пламена обозначаются цифрами 3 и 4 (общий расход горючей смеси и горелка одинаковы во всех случаях). В пламени 3, где наблюдалось максимальное промотирующее действие добавки, часть гексана заменялась ЦГН (жидкое топливо представляло собой смесь ЦГН и гексана в соотношении 5:100 по объему). В пламени 4, где скорость горения падала настолько, что пламя было близко к срыву с горелки,