

переноса; φ — стехиометрический коэффициент; Q — теплота сгорания; L — теплота газификации; C_p — теплоемкость; T_s — температура к-фазы полимера; T_0 — температура окружающей среды.

Таким образом, приведенные результаты показывают, что в критических условиях диффузионного горения полимера распределение температур и скорость выгорания материала зависят от теплофизических свойств инертного разбавителя в окислительной атмосфере. Предельная массовая концентрация кислорода имеет функциональную связь с теплоемкостью инертного разбавителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбанин С. С. // Докл. АН СССР.— 1977.— 235, № 5.— С. 1110.
2. Chung S. H., Law C. K. // Comb. Flame.— 1983.— 52, N 1.— P. 59.
3. Рыбанин С. С., Соболев С. Л. // Хим. физика.— 1986.— 5, № 5.— С. 680.
4. Асеева Р. М., Заяков Г. Е. Горение полимерных материалов.— М.: Наука, 1981, с. 280.
5. Кузьменко К. П. и др. // Изм. техника.— 1988.— № 2.— С. 40.
6. Martin F. J. // Comb. Flame.— 1968.— 12, N 2.— P. 125.

г. Балашиха

Поступила в редакцию 20/IX 1989

УДК 546

К. Л. Епишин, А. Н. Питюлин

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ Zr + C

Изучено горение системы Zr + C. Выявлены основные факторы, определяющие параметры горения реакционной смеси. Скорость и максимальная температура горения во многом определяются маркой применяемого порошка циркония. Получены зависимости параметров горения системы Zr + C от содержания компонентов и времени смешения шихтового состава, относительной плотности и диаметра исследуемого образца.

Карбид циркония относится к числу наиболее тугоплавких соединений, а некоторые сложные композиции на его основе (типа $4ZrC + HfC$, $4ZrC + TaC$) обладают температурой плавления $T_{пл} > 4000$ °С. Высокий тепловой эффект реакции образования карбида циркония свидетельствует, что подобные композиционные материалы могут быть синтезированы методом СВС [1, 2]. Однако литературные данные содержат крайне мало сведений о закономерностях горения системы Zr + C [3, 4], без выявления которых невозможно определить оптимальные условия получения тугоплавких композиций. В цели настоящей работы входило изучение влияния различных параметров на закономерности взаимодействия Zr с C в режиме горения.

Для приготовления шихтовых составов использовались порошки циркония марок ПЦрК-1, ПЦрК-3, ПЦрН-В (см. таблицу) и сажа марки ПМ-15ТС. Порошкообразные компоненты смешивались в стальных шаровых мельницах в среде технического этилового спирта. Шихта просушивалась в шкафу типа ШСВА-2,4 и формовалась на ручном гидравли-

Марка порошка	ТУ	Содержание Zr, %		Остаток на сите 0045, %	H ₂ , %	T _{max} (°C) при d, мм					u (см/с) при d, мм				
		общее	активного			5	10	15	20	25	5	10	15	20	25
ПЦрК-1	48-4-234-84	98,2	96,4	48	0,11	2200	3000	3000	3000	—	1,9	3,6	3,6	3,6	—
ПЦрК-3	48-4-234-84	96,8	91,3	50	0,14	1950	2550	2800	2800	2800	1,1	2,4	2,9	2,9	2,9
ПЦрН-В	48-4-376-84	93,8	68,9	40	0,26	*	*	1800	2200	2200	*	*	0,35	1,0	1,0

Примечание. $\theta = 60-65$ %, $\tau = 2$ ч для ПЦрК-1, ПЦрК-3 и 40 ч для ПЦрН-В; * — горения нет.

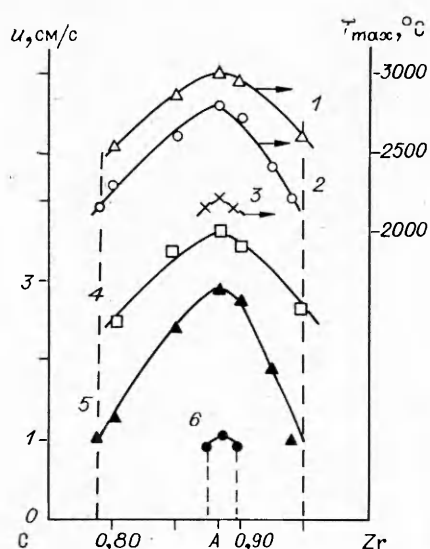


Рис. 1. Зависимость скорости (4—6) и максимальной температуры (1—3) горения шихт состава $Zr + C$ от соотношения компонентов.

1, 4 — ПЦрК-1; 2, 5 — ПЦрК-3; 3, 6 — ПЦрН-В. $\theta = 60 \div 65 \%$, $d = 25$ мм; время смешения τ , ч: 1, 2, 4, 5 — 2; 3, 6 — 40. Штриховые линии — профили горения. Точка А — стехиометрия.

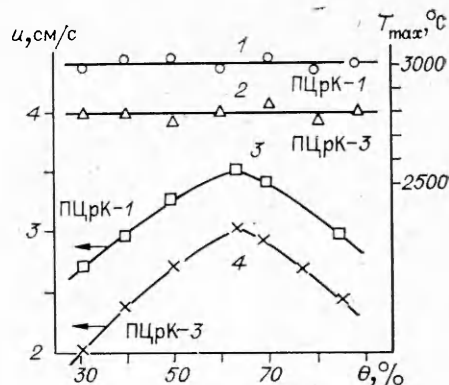


Рис. 2. Зависимость параметров скорости (3, 4) и максимальной температуры (1, 2) горения от относительной плотности исходного образца; $\tau = 2$ ч, $d = 25$ мм.
1, 3 — ПЦрК-1; 2, 4 — ПЦрК-3.

ческом прессе в таблетки диаметром $d = 5 \div 25$ и высотой $25 \div 30$ мм с относительной плотностью $\theta = 30 \div 70 \%$. Параметры горения шихтовых составов определяли в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона с помощью двух вольфрамниевых термопар диаметром 100 мкм, выведенных на светолучевой осциллограф типа Н-115, по известной методике [5].

Проведенные эксперименты показали, что параметры горения смесей $Zr + C$ в значительной степени зависят от марки применяемого порошка циркония. На рис. 1 приведены зависимости скорости u и максимальной температуры T_{max} горения от соотношения компонентов в шихтах состава $Zr + C$, приготовленных на основе различных марок циркония (состав шихт рассчитывался с учетом общего содержания циркония). Вид зависимостей во всех случаях одинаков и представляет собой кривую с максимумом, который приходится на стехиометрический состав. Наибольшими u и T обладает шихта на основе циркония ПЦрК-1 (см. рис. 1, 1, 4), наименьшими — на основе ПЦрН-В (кривые 3, 6).

ПЦрН-В содержит значительное количество примесей, к тому же поверхность большей части частиц порошка (более 50 %) запассивирована. Наличие более тугоплавкой, чем сам цирконий, окисной пленки на поверхности частиц приводит к тому, что для осуществления процессов плавления и капиллярного растекания Zr во фронте горения требуются существенно большие времена, чем в случае применения чистых порошков (ПЦрК-1). Это и обуславливает значительное снижение параметров горения.

Падение скорости величин u и T_{max} шихты при отклонении от стехиометрии в ту или иную сторону определяется тем обстоятельством, что избыток любого компонента играет роль инертного разбавителя. Смеси, приготовленные на основе порошков ПЦрК-1 и ПЦрК-3, имеют широкую область горения по составу, а шихта на основе ПЦрН-В уже при небольшом отклонении от стехиометрического состава не горит. Это объясняется очень низкой реакционной способностью ПЦрН-В (массовое содержание активного Zr 68,9 %, для ПЦрК-1 — 96,3 %), что приводит к увеличению эффективного масштаба гетерогенности системы и значительным диффузионным затруднениям, в результате только малая часть продукта образуется в волне горения и появляется обширная область догорания. Даже при небольшом отклонении от стехиометрического состава

ва, т. е. при разбавлении реакционной смеси «инертным» компонентом, тепла, выделяющегося во фронте, оказывается недостаточно для поддержания реакции синтеза. Это подтверждается данными по определению критического диаметра, приведенными в таблице.

Влияние относительной плотности исходного образца на параметры горения проиллюстрировано на рис. 2. Вид графиков аналогичен зависимостям, полученным при исследовании горения системы $Ti + C$ [7], причем можно отметить, что марка применяемого порошка практически не влияет на местоположение максимума, а только вносит некоторое различие в абсолютных значениях скорости и максимальной температуры горения составов, что объясняется различной реакционной способностью применяемого циркония.

В результате проведенных экспериментов установлено, что длительность смешения также оказывает влияние на процесс горения (рис. 3), причем степень воздействия этого фактора весьма высока, а вид зависимости во многом определяется маркой порошка Zr . Увеличение скорости и температуры горения во всех трех случаях обусловлено возрастанием степени гомогенизованности порошковой смеси, что приводит к уменьшению реальных диффузионных расстояний, а следовательно, и к смещению реакции горения в сторону капиллярного режима. Различный уровень значений u и T_{max} для рассмотренных марок циркония объясняется их неодинаковой реакционной способностью.

При использовании ПЦрК-1 и ПЦрК-3 (см. рис. 3, 1, 2, 4, 5) зависимости имеют ярко выраженный максимум, в то время как для ПЦрН-В (кривые 3, 6) кривые асимптотически приближаются к некоторому пределу. Учитывая данные ранее проведенных исследований [8, 9], можно выделить факторы, отвечающие за вид зависимости в каждом конкретном случае, а именно: степень гомогенизованности порошковой смеси, морфология и состояние поверхности частиц порошков, скорость протекания твердофазной реакции образования ZrC и скорость гидролиза образующегося карбида.

Следует отметить, что в данном случае определяющую роль играет второй фактор, оказывающий сильное влияние на скорость химических реакций окисления состава в процессе смешения. Порошок марки ПЦрН-В в отличие от двух других имеет частицы осколочной формы (рис. 4) со слабо развитой поверхностью, вследствие чего морфология частиц в процессе приготовления шихтового состава изменяется очень незначительно. К тому же поверхность частиц ПЦрН-В сильно запас-

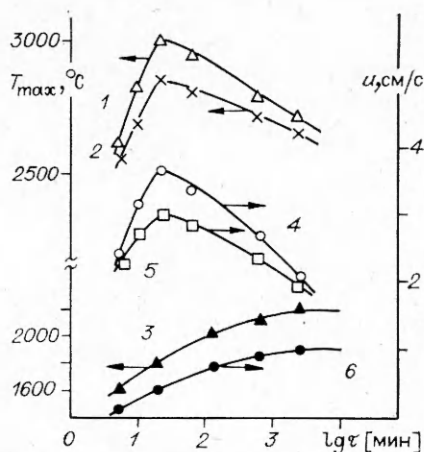


Рис. 3. Зависимость u и T_{max} от τ (обозначения — см. рис. 1).

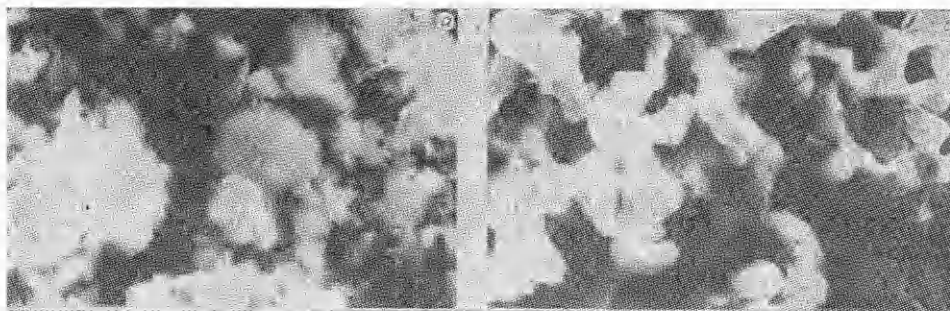


Рис. 4. Внешний вид частиц порошков ПЦрН-В (а) и ПЦрК-1 (б).

вирована. Так как в процессе смешения частицы циркония практически не раскалываются (это определяется достаточно высокой пластичностью чистого циркония), т. е. отсутствует образование участков с чистой поверхностью, по всей вероятности, являющихся местом протекания твердофазной реакции, то и образования карбида циркония практически не наблюдается. В то же время, как показано в [9], в реакцию гидролиза может вступать только связанный углерод, образующийся в системе в процессе смешения.

Таким образом, в случае применения циркония марки ПЦрН-В физико-химических превращений, приводящих к снижению параметров горения, в процессе смешения не происходит, а монотонное возрастание значений u и T_{\max} объясняется постепенным повышением степени однородности порошковой смеси. При использовании ПЦрК-1 и ПЦрК-3, имеющих частицы ярко выраженной дендритной формы, вид зависимостей аналогичен рассмотренным в [8, 9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М. Государственный реестр открытий, № 287, 1984.
2. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких соединений // Докл. АН СССР.— 1972.— 204.— С. 366—269.
3. Смоляков В. И., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М. Закономерности образования карбидов титана и циркония в режиме горения // Карбиды и материалы на их основе.— Киев, 1983.— С. 51—54.
4. Смоляков В. И., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М. Расчет параметров волны и закономерностей горения системы цирконий — углерод.— Деп. в ВИНТИ. № 3183-81.
5. Бахман Н. И., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем.— М.: Наука, 1967.
6. Мамян С. С., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ возможности образования карбидов и нитридов титана, циркония, тантала методом СВС в режиме горения/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1977.
7. Шкиро В. М., Боровинская И. П. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975.— С. 253—258.
8. Епишин К. Л., Питюлин А. И. Влияние процессов смешения на закономерности горения пихтовых составов // ФГВ.— 1986.— 22, № 1.— С. 29—33.
9. Епишин К. Л., Богатов Ю. В., Питюлин А. Н. Влияние времени смешения на характеристики горения пихтовых составов (смешение в жидкости) // Там же.— 1986.— 22, № 6.— С. 95—98.

п. Черноголовка

*Поступила в редакцию 10/IV 1990,
после доработки — 22/VIII 1990*

УДК 662.581

А. Г. Струнина, Л. К. Демидова, Э. А. Бутакова, В. В. Барзыкин

ГОРЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ МАЛОГАЗОВЫХ СИСТЕМ

Экспериментально изучен процесс горения модельных составов, характеризующийся наличием газовыделения в зоне прогрева. В качестве объектов исследования использованы железциркониевый и хромоалюминиевый термиты с добавкой трехокси молибдена. Изучено влияние количества выделяющей газ добавки, степени уплотнения составов и диаметра горящего образца на основные характеристики горения. Анализ особенностей процесса горения проведен с позиций кондуктивно-фильтрационного механизма теплопереноса.

При горении негазифицирующихся систем передача тепла определяется теплопроводностью [1], а в случае гибридных и пористых систем в газовом потоке определяющей может быть теплопередача фильтрующимися газами [2]. Горение малогазовых составов (с незначительным газовыделением) сопровождается наличием сложного кондуктивно-фильтрационного механизма теплопереноса.

При горении таких систем возможны смена ведущих процесс механизмов теплопереноса (от кондуктивного к теплопереносу газовым потоком и наоборот), химическое взаимодействие между перемещающимися раскаленными газами и компонентами исходной смеси (как при фильт-