

## МЕХАНИЗМ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФРОНТА РЕАКЦИИ В СМЕСИ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$

Б. С. Сеплярский, Г. Б. Брауэр, А. Г. Тарасов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
sepl@ism.ac.ru

Приведены результаты исследования горения порошковой смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и Al в потоке аргона. На процесс горения воздействовали перепадом давления вдоль засыпки путем вакуумирования одного из торцов реакционной ячейки. Изучено влияние начальной плотности, газифицирующихся добавок (бура, сода) и перепада давления на закономерности процесса горения. Полученные результаты объяснены с позиций конвективно-кондуктивной теории горения гетерогенных конденсированных систем.

Ключевые слова: горение, гетерогенные смеси, перепад давления, примесное газовыделение, газифицирующиеся добавки, конвективно-кондуктивная теория горения.

### ВВЕДЕНИЕ

Систематическое исследование закономерностей горения композиции  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  было выполнено в работе [1]. Эксперименты проводились на прессованных образцах в реакционном сосуде постоянного давления. Было показано, что скорость горения данного состава не зависит от внешнего давления в диапазоне  $1 \div 100 \text{ кгс/см}^2$  и составляет  $2.4 \text{ мм/с}$  [1]. На основании полученных данных авторы [1] отнесли эту систему к безгазовым. Однако для алюмотермических процессов часто применяют составы насыпной плотности [2]. Для выяснения механизма распространения фронта реакции в порошкообразной стехиометрической смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и Al впервые изучено влияние начальной плотности и газифицирующихся добавок (бура, сода) различной плотности в условиях продува через образец инертного газа.

В соответствии с положениями теории фильтрационного горения [3] поток инертного газа через образец, создаваемый за счет вакуумирования нижнего торца образца, не должен приводить к заметному изменению скорости горения [4, 5]. С позиции конвективно-кондуктивной теории горения [6], напротив, такое воздействие должно приводить к существенному изменению скорости горения. Поэтому определение изменения скорости горения при вакуумировании нижнего торца пробирки, которое создает поток газа через образец, позволит однозначно выявить механизм распространения фронта горения.

В рамках конвективно-кондуктивной те-

рии горения [6] процесс распространения зоны реакции представляется следующим образом (рис. 1). Жидкий расплав под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов до и после фронта горения проникает в исходную шихту, состоящую из мелкодисперсных компонентов, что приводит к многократному увеличению поверхности контакта исходных реагентов и, соответственно, к резкому увеличению скорости реакции. При взаимодействии исходных реагентов выделяется большое количество тепла и образуются как конденсированные продукты, которые не обладают текучестью при температуре горения, так и расплав. Под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов расплав перетекает в соседний слой, и процесс повторяется.

В рамках данной модели средняя скорость

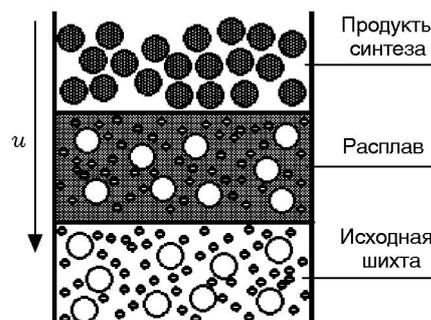


Рис. 1. Схема распространения процесса горения в соответствии с конвективно-кондуктивной теорией

проникновения расплава  $v_{f,m}$  в исходную шихту и есть видимая скорость горения  $u_f$ .

В соответствии с [6] скорость проникновения расплава в исходную шихту можно описать законом фильтрации Дарси, т. е.

$$v_{f,m} \approx k_{f,m} \frac{\Delta p}{\Delta l}, \quad (1)$$

где  $k_{f,m}$  — коэффициент фильтрации расплава,  $\Delta l$  — толщина слоя расплава, а  $\Delta p = p_f - p_b$  — разность давлений перед ( $p_f$ ) и за ( $p_b$ ) слоем расплава. Перепад давления в области проникновения расплава в исходную шихту является результирующей действия двух составляющих: капиллярного давления  $\Delta p_s$  и разности давлений примесных газов перед ( $p_{f,g}$ ) и за ( $p_{b,g}$ ) слоем расплава. Следовательно,

$$\Delta p = p_f - p_b = \Delta p_s - (p_{f,g} - p_{b,g}). \quad (2)$$

Как видно из (2), на скорость проникновения расплава в исходную шихту можно влиять изменением давления газа как перед слоем расплава, так и за ним.

В данной работе управление процессом горения осуществлялось за счет варьирования давления  $p_{f,g}$ , что должно было влиять на скорость горения. В экспериментах изменение величины  $p_{f,g}$  достигалось как за счет подсоединения кварцевого стаканчика со смесью к вакуумному насосу, так и за счет введения газифицирующихся добавок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Использовалась экспериментальная установка, описанная в [5, 7] (рис. 2). Исследуемая смесь засыпалась в прозрачный кварцевый стаканчик (пробирку) с отверстием в доннышке, вертикально установленный на подложку из минеральной ваты и стальной сетки, к нижней части стаканчика была припаяна трубка меньшего диаметра. Внутренний диаметр пробирки — 16,5 мм, высота — 60 мм, толщина стенок — 1 мм. Пробирка с исследуемой смесью помещалась в реакционную камеру с прозрачными окнами. Перед экспериментом камеру заполняли подаваемым из баллона инертным газом (аргон), избыток которого удалялся в окружающую атмосферу через технологическое отверстие, что позволяло осуществлять горение смеси при атмосферном давлении в реакционной камере как при включенном,

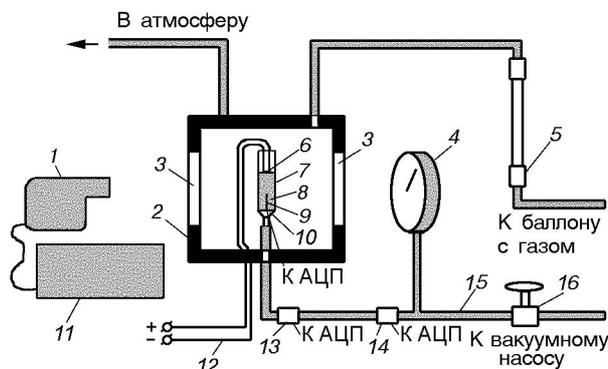


Рис. 2. Схема экспериментальной установки:

1 — цифровая видеокамера, 2 — реакционная камера, 3 — окна в реакционной камере, 4 — вакуумметр, 5 — расходомер, 6 — воспламенитель, 7 — кварцевая пробирка, 8 — исследуемый состав, 9 — фильтр, 10 — термопара, 11 — компьютер, 12 — электропитание воспламенителя, 13, 14 — датчики давления и расхода газа, 15 — соединительные трубки, 16 — регулировочные краны

так и при выключенном насосе. Поток газа через образец обеспечивался подключением форвакуумного насоса через газовую магистраль к нижней части пробирки. Это позволяло поддерживать разность давлений на торцах образца 1 атм при включенном форвакуумном насосе. Инициирование горения осуществлялось с верхнего торца засыпки нагревом электроспирали. Распространение волны горения записывалось с помощью цифровой видеокамеры Sony DCR-НС94Е в память компьютера. При помощи датчиков расхода и давления фирмы «Метран», установленных в выходные газовые магистрали, и термопар ВР5/20 через аналогоцифровой преобразователь (АЦП) L-154 фирмы «L-card» велась непрерывная запись расхода, давления и температуры в память второго компьютера.

## ИССЛЕДУЕМЫЕ СОСТАВЫ И ИХ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Для проведения экспериментальных исследований выбрана порошковая экзотермическая смесь стехиометрического состава  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ . При взаимодействии этого состава по уравнению  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$  образуются оксид алюминия и хром. В каждом опыте масса шихты составляла 9 г. Использовались порошки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  («ч»), ТУ 6-09-4272-84, размер частиц  $\leq 5$  мкм, и Al (АСД-4), ТУ 48-5-226-87, размер частиц  $\leq 16$  мкм. Фракционный состав

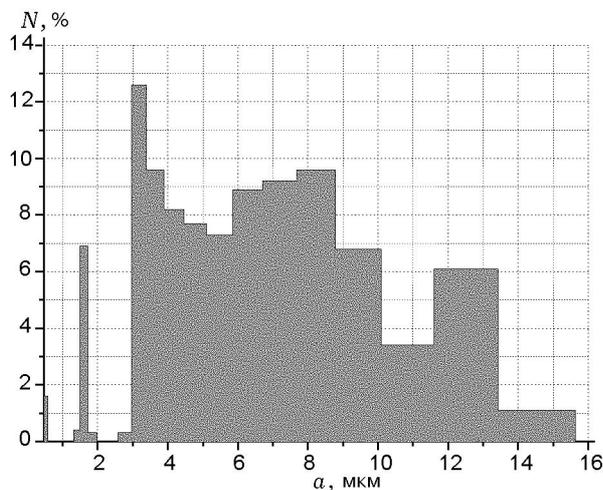


Рис. 3. Гистограмма распределения по размеру частиц порошка алюминия АСД-4 (общее количество частиц порошка в пробе  $N = 5\,665$ )

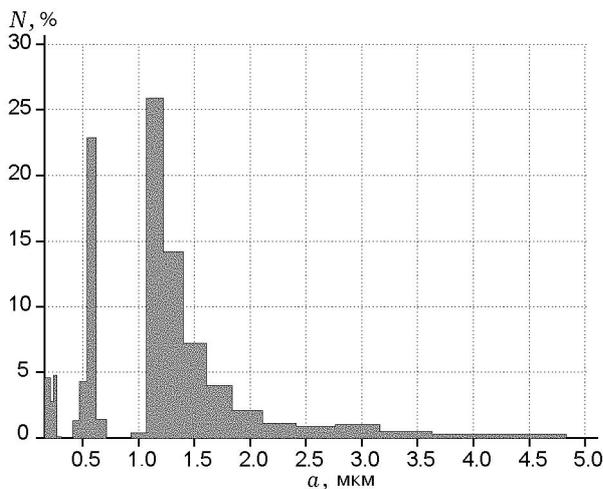


Рис. 4. Гистограмма распределения по размеру частиц порошка оксида хрома (марки «ч») (общее количество частиц порошка в пробе  $N = 5\,668$ )

и распределение частиц по размеру в порошке определяли по стандартной методике на приборе Analysette 22. Результаты измерений приведены на рис. 3, 4. Порошки взвешивались на электронных весах Asom JW-1, перемешивание осуществлялось в течение 30 мин в установке типа «пьяная бочка». Полученная таким образом смесь состояла из пористых и легко разрушаемых комков. Эта особенность смеси

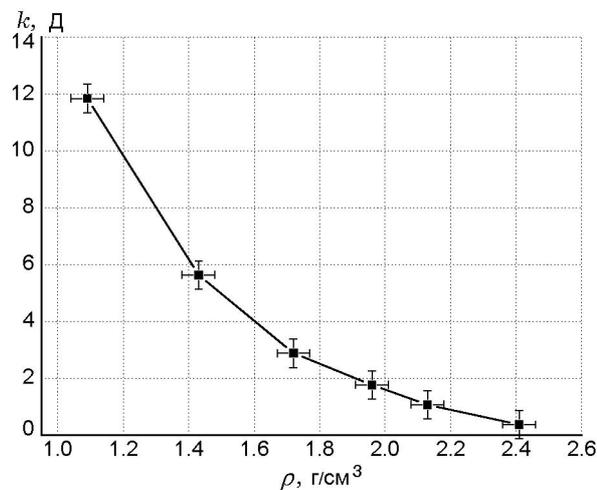


Рис. 5. Зависимость газопроницаемости смеси от ее начальной плотности

позволила с помощью ручной подпрессовки изменять плотность засыпки в пределах  $1.0 \div 2.4 \text{ г/см}^3$ . Часть экспериментов проводилась при введении в смесь газифицирующихся добавок. В качестве таковых были выбраны бура (натрий тетраборнокислый,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и пищевая сода (натрий углекислый, кислый,  $\text{NaHCO}_3$ ), температуры разложения которых [8] значительно ниже, чем температура горения смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ . Перед каждым сжиганием смеси определяли высоту засыпки, а также расход и перепад давления газа на торцах образца. Эти данные позволяли рассчитать плотность, пористость и газопроницаемость засыпки. Результаты определения газопроницаемости смеси ( $k$ ) при различной начальной плотности ( $\rho$ ) представлены на рис. 5. Видно, что при увеличении плотности от  $1.1$  до  $2.4 \text{ г/см}^3$  газопроницаемость смеси уменьшалась от  $12$  до  $0.4 \text{ Д}$ .

Газопроницаемость смеси рассчитывали по формуле [9]

$$k = \frac{2p_1\mu QL}{S(p_1^2 - p_2^2)} \text{ [Д]}, \quad (3)$$

где  $Q$  — объемный расход газа ( $\text{см}^3/\text{с}$ ) при атмосферном давлении;  $L$  — высота засыпки, см;  $S$  — площадь поперечного сечения кварцевой пробирки,  $\text{см}^2$ ;  $p_1$  — давление газа у верхнего торца образца, атм;  $p_2$  — давление газа у нижнего торца образца (показания вакуумметра, атм);  $\mu$  — вязкость аргона, сПз.

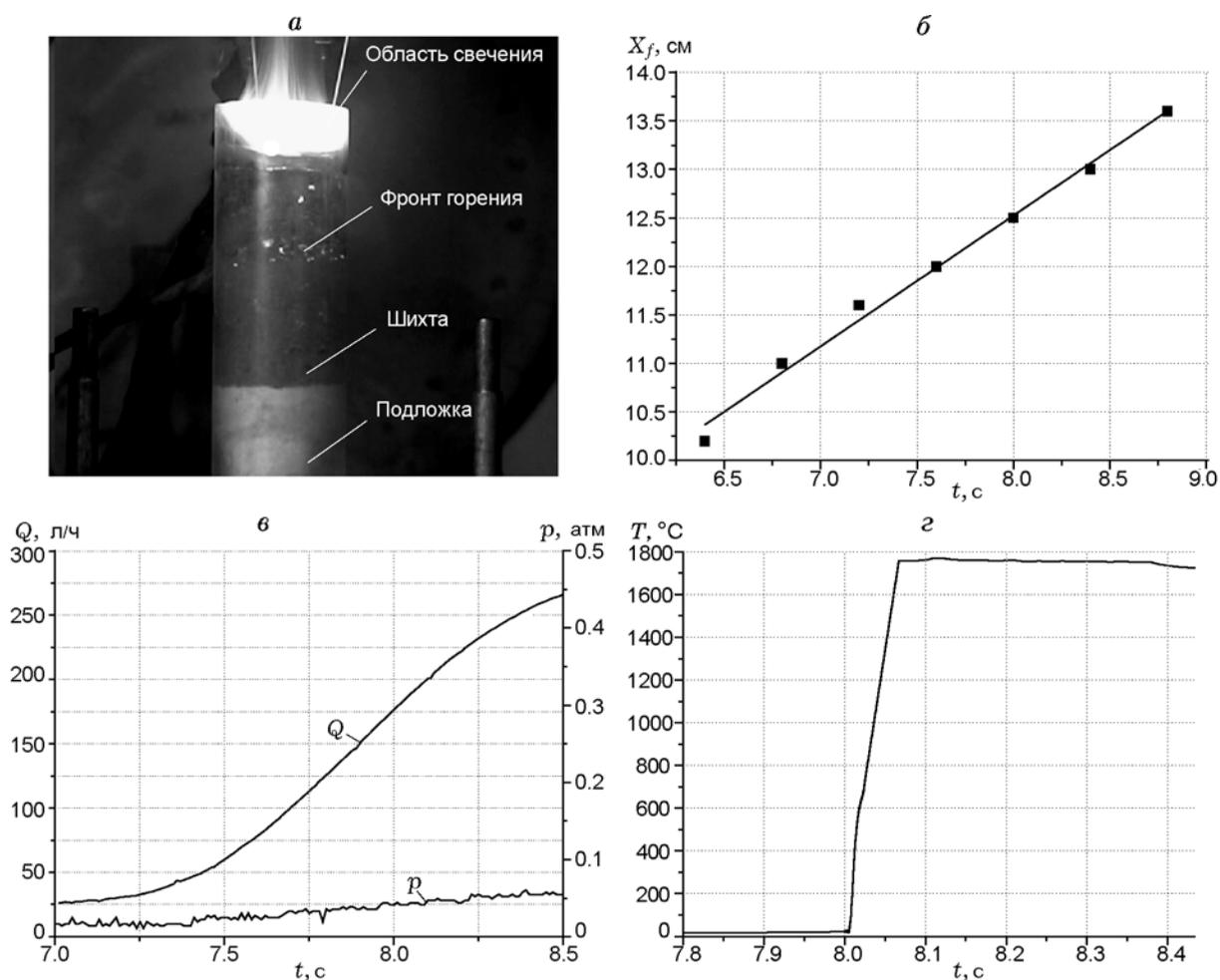


Рис. 6. Фотография процесса горения (а) и типичные зависимости положения фронта горения (б), расхода и давления газа (в) и температуры (показания термопары) (z) от времени

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ И $\text{Al}$

Горение экзотермических составов изучали как при продуве аргоном высокой очистки, так и без него, в установке, схема которой представлена на рис. 2. Воспламенение осуществлялось вольфрамовой спиралью. В экспериментах непрерывно регистрировали положение фронта горения, расход и давление газа, температуру. Типичные зависимости положения фронта горения ( $X_f$ ), расхода газа ( $Q$ ), его давления ( $p$ ) и температуры ( $T$ , по показаниям термопары) от времени ( $t$ ), а также фотография процесса горения представлены на рис. 6. На фотографии (рис. 6, а) в верхней части пробирки видно свечение, по-видимому, связанное с выделением газа в процессе горения. Зависи-

мость координаты фронта от времени (рис. 6, б) близка к линейной, что свидетельствует о стационарности процесса горения. Результаты обработки зависимостей  $X_f(t)$  позволили рассчитывать линейные скорости горения исследуемых составов. Максимальные температуры оказались ниже расчетного значения: для смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  измеренная температура горения (см. рис. 6, z) равнялась  $1750 \pm 50$  °С, при этом адиабатическая температура горения 2100 °С. Расчеты адиабатической температуры горения проводили по компьютерной программе «Thermo», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. Конденсированные продукты горения представляли собой хрупкий спек, геометрический размер которого был близок к исходному. По данным рентгенофазового ана-

лиза конденсированный продукт реакции представляет собой механическую смесь из непрореагировавших  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Al и продуктов их реакции  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Cr. Во всех экспериментах газопроницаемость системы по мере сгорания образца увеличивалась и достигала больших значений, чем для исходной смеси. Как отмечалось выше, система  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ —Al позволяет изменять плотность исходной смеси в широких пределах ( $1.1 \div 2.4 \text{ г/см}^3$ ). Поэтому основным варьируемым параметром в каждой серии проведенных экспериментов являлась плотность исходной смеси.

Зависимости скорости горения ( $u_f$ ) от начальной плотности смеси ( $\rho$ ) при различных условиях проведения эксперимента представлены на рис. 7. Видно, что с увеличением плотности смеси скорость горения монотонно возрастает с 2.8 до 5.6 мм/с в отсутствие перепада давления (кривая 1) и с 3.5 до 5.7 мм/с при наличии перепада давления (кривая 2). Добавка в исходную смесь 1 % газифицирующего компонента (буры, соды) уменьшает скорость горения (кривые 3–6). Особенно следует отметить тот факт, что для смесей с добавкой буры увеличение начальной плотности приводит к появлению максимума на зависимости скорости горения от плотности как при наличии, так и в отсутствие искусственно созданного перепада давления (кривые 3, 4). Этот резуль-

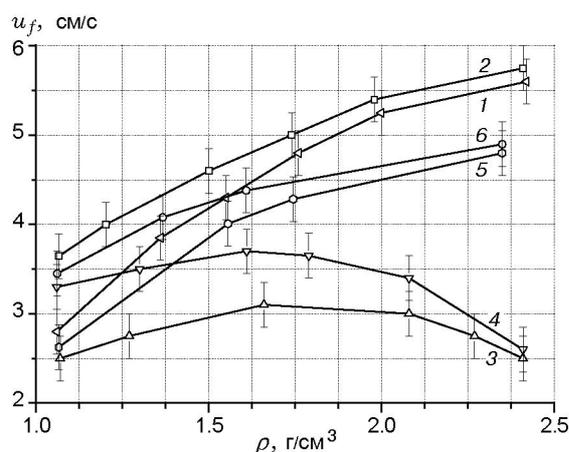


Рис. 7. Зависимости скорости горения от начальной плотности смеси при различных условиях проведения эксперимента:

1, 3, 5 — без продува газа, 2, 4, 6 — при продуве газа, 1, 2 — без добавок газифицирующего реагента, 3, 4 — с добавкой 1 % буры, 5, 6 — с добавкой 1 % соды

тат является еще одним аргументом в пользу конвективно-кондуктивного механизма горения этой системы, так как в рамках кондуктивной теории горения скорость распространения фронта реакции должна возрастать с увеличением плотности [4]. Независимо от наличия или отсутствия искусственно созданного перепада давления скорость горения смеси с добавкой соды монотонно растет с увеличением плотности в рассматриваемом диапазоне плотностей (кривые 5, 6 на рис. 7), но медленнее, чем без газифицирующей добавки (кривые 1, 2 на рис. 7). Введение газифицирующих добавок (буры, соды) делает более заметным различие скоростей горения при наличии или отсутствии искусственно созданного перепада давления. С точки зрения конвективно-кондуктивной теории горения [6] увеличение разности скоростей с продувом и без него для смесей с газифицирующими добавками связано с ростом газыделения, препятствующего движению расплава и, соответственно, фронту волны горения.

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных экспериментов установлено, что зависимость скорости горения от плотности при горении смеси без искусственно созданного перепада давления и отсутствия газифицирующей добавки (кривая 1 на рис. 7) находится в согласии как с кондуктивной [4], так и с конвективно-кондуктивной [6] теорией процесса. В то же время наблюдаемое в экспериментах значительное изменение скорости горения за счет продува образца инертным газом (кривые 1, 2 на рис. 7), а также при введении в исходную смесь небольшого (1 % от массы) количества газифицирующихся добавок (кривые 3–6 на рис. 7) дает основание считать, что реализуется конвективно-кондуктивный механизм горения.

Этот вывод подтверждают расчеты, проведенные с помощью формул теории фильтрационного горения [3, 5]. Результаты расчета показали, что в рамках кондуктивного механизма горения в условиях наших экспериментов заметно изменить скорость фронта за счет тепла, переносимого спутным потоком газа, либо за счет снижения теплового эффекта реакции при введении разбавителя невозможно. Напротив, согласно положениям конвективно-кондуктивной теории горения [6], конвективный перенос тепла слоем расплава играет существенную роль в распространении фронта

горения, и при условиях данных экспериментов указанные воздействия должны существенно влиять на скорость горения.

Возникновение максимума на зависимости  $u_f(\rho)$  при добавке буры (кривые 3, 4 на рис. 7) в рамках конвективно-кондуктивной теории горения можно объяснить следующим образом: с ростом плотности изменение скорости горения обусловлено влиянием двух противоположных факторов — улучшением условий растекания (увеличивающим скорость горения) и одновременно повышением давления примесных газов перед фронтом (уменьшающим скорость горения) [6]. При малых плотностях преобладает влияние первого фактора, что ведет к увеличению скорости горения, а при плотностях, больших  $1.6 \text{ г/см}^3$ , — второй фактор, что ведет к уменьшению скорости горения.

Отсутствие максимума на зависимости  $u_f(\rho)$  при добавке соды (кривые 5, 6 на рис. 7) можно объяснить тем, что в условиях ручной подпрессовки из-за меньшего примесного газы выделения не удалось достичь таких значений плотностей, при которых воздействие второго фактора становится определяющим.

## ВЫВОДЫ

Показано, что наличие искусственно созданного перепада давления вдоль засыпки образца существенно увеличивает скорость горения смеси.

Добавка в исходную смесь 1 % буры (натрия тетраборнокислого) приводит к появлению на зависимости скорости горения от плотности максимума как при наличии, так и в отсутствие искусственно созданного перепада давления, что свидетельствует о реализации конвективно-кондуктивного механизма горения.

Для смесей с добавками перепад давления более значительно изменяет скорость горения.

Проведенный комплекс экспериментальных исследований позволяет сделать вывод о том, что горение системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  без добавок и перепада давления происходит по конвективно-кондуктивному механизму.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Беляев А. Ф., Комкова Л. Д.** Зависимость скорости горения от давления // Журн. физ. химии. — 1950. — Т. 24, № 2. — С. 1302.
2. **Тарасов А. Г., Горшков В. А., Юхвид В. И.** Конкурирующие химические превращения в волне горения смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$  // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 89–91.
3. **Алдушин А. П., Сеплярский Б. С.** Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 241, № 1. — С. 72–75.
4. **Мержанов А. Г., Мукасян А. С.** Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007. — С. 336.
5. **Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Костин С. В., Брауэр Г. Б.** Закономерности горения смесей  $\text{Ti} + 0.5\text{C}$  и  $\text{Ti} + \text{C}$  насыпной плотности в спутном потоке инертного газа // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 30–37.
6. **Сеплярский Б. С.** Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.
7. **Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Брауэр Г. Б., Костин С. В.** Закономерности горения смесей  $\text{Ni} + \text{Al}$  насыпной плотности в потоке инертного газа // Хим. физика и мезоскопия. — 2008. — Т. 10, № 2. — С. 135–145.
8. **Справочник химика. Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений** / глав. ред. Б. П. Никольский. — Изд. 2-е, доп. и перераб. — Л.: Химия, 1964. — С. 135, 145.
9. **Беляев А. Ф., Боболев В. К., Коротков А. И., Сулимов А. А., Чуйко С. В.** Переход горения конденсированных веществ во взрыв. — М.: Наука, 1973. — Т. 1. — С. 32.

Поступила в редакцию 7/V 2009 г.