

В заключение авторы выражают благодарность А. П. Алдушину за ценные советы при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Ратников В. И. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, 13, 5, 811.
2. Прокудина В. К., Калихман В. Л., Голубничная А. А. и др. Порошковая металлургия, 1978, 6, 48.
3. Мучник С. В., Черногоренко В. Б., Лычак К. А. и др.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. I.— Черноголовка, 1981.
4. Фролов Ю. В., Фетцов В. П. Там же. Т. II.
5. Алдушин А. П. Там же. Т. I.
6. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. ФГВ, 1981, 17, 1, 79.
7. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов.— М.: Мир, 1969.
8. Справочник химика. Т. 1.— М.: Химия, 1966.
9. Попрукайло Н. И., Малышев В. П., Кабичева М. И. ЖФХ, 1974, 48, 1, 59.
10. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
11. Шкиро В. М., Боровинская И. П. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
12. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. ФГВ, 1981, 17, 6, 10.
13. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды.— М.: Металлургия, 1972.
14. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бепара. Т. 2.— М.: Металлургия, 1969.
15. Андронов В. П., Чекин В. В., Нестеренко С. В. Жидкие металлы и шлаки.— М.: Металлургия, 1977.
16. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах.— М.: Наука, 1981.

Поступила в редакцию 3/VI 1986,
после доработки — 9/IV 1987

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ НЕГАЗИФИЦИРУЮЩИХСЯ СИСТЕМ В ОБЛАСТИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА

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

Горение многих негазифицирующихся систем происходит в области неустойчивости стационарного режима; при этом наблюдаются автоколебательный и спиновый режимы [1—5]. Основные закономерности автоколебательного процесса теоретически исследованы в [6—8], спинового — в [9]. Впервые выход на установившееся автоколебательное горение безгазовой системы после зажигания нагретой поверхностью изучен численно в [6]. Однако широко используемое в практике поджигание одной горючей негазифицирующейся системы другой при автоколебательном и спиновом режимах их горения до сих пор не исследовано. Результаты такого экспериментального исследования представлены ниже.

Постановка эксперимента и выбор систем

Две порошкообразные смеси, одна из которых является воспламеняющей по отношению к другой, насыпали последовательно в кварцевую цилиндрическую оболочку и подпрессовывали до необходимой плотности. Если давление прессования было настолько велико, что могла нарушиться целостность кварцевой оболочки, то смеси предварительно прессовали в пресс-форме и затем помещали в кварцевую оболочку либо запрессовывали в стальные оболочки с продольным вырезом для наблюдения и затем вместе с ней вставляли в кварцевые оболочки. Перемещение фронта горения по образцу фиксировали низкоскоростным фоторегистратором ФР-11, дающим непрерывную запись на пленку све-

тящегося следа фронта. Скорость распространения фронта вдоль образца определяли по формуле $v = \frac{w}{k} \operatorname{tg} \varphi$, где w — скорость движения пленки; k — коэффициент увеличения оптической системы фоторегистратора; φ — угол наклона касательной к линии следа фронта на пленке.

Автоколебательный и спиновый режимы горения регистрируются в виде ступенчатой (ломаной) линии или отдельных светлых пятен. Зная скорость движения пленки, легко определить мгновенную и среднюю скорости горения, частоту автоколебаний и вращения спина, длительность депрессий. Если изменение какого-либо параметра системы приводит к увеличению времени депрессии t_d по сравнению со временем сгорания прогретого слоя t_c при автоколебательном горении [7] и переходу от автоколебательного режима к спиновому, то это свидетельствует об удалении от предела устойчивости послойного стационарного горения. Визуальные наблюдения и данные фоторегистрограмм дают достаточную информацию для сравнительной характеристики степени удаленности от предела устойчивости стационарного горения исследуемой системы по соотношению характерных времен процесса t_d и t_c .

Изменением диаметра цилиндрических образцов варьировали уровень теплопотерь, а изменением плотности — теплопроводность и объемную теплоемкость систем.

Эксперименты проводили на системах, горение которых протекает по безгазовому типу, т. е. экзотермическая реакция лимитируется процессами, происходящими в конденсированной фазе, и практически не зависит от давления газа окружающей среды, а тепло от фронта реакции в глубь образца переносится по кондуктивному механизму. Этому требованию отвечают хромоалюминиевый термит [1], смеси порошков алюминия с цирконием [10] и алюминия с кобальтом [11]. Большинство необходимых исходных данных по этим системам приводится в [1, 10—14], в таблице дана их краткая характеристика. Среди отобранных систем только смесь $2\text{Al} + \text{Zr}$ горит в стационарном режиме во всем исследованном диапазоне коэффициентов уплотнения и диаметров образца. Хромоалюминиевый термит практически стационарно горит, если содержит алюминий марки АСД4, имеет низкий коэффициент уплотнения ($k_y \approx 0,45$) и диаметр образца $d \geq 10^{-2}$ м. По мере увеличения размера частиц Al, неоднородности структуры системы (зависящей от качества перемешивания при подготовке термита), k_y и уменьшения диаметра образца возникают и усиливаются пульсации фронта горения. Для

Система	Марка алюминия	Марка второго компонента	E , ккал/моль	$d \cdot 10^3$, м	k_y	Характер горения
$2\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	АСД4	ЧДА	~ 44 [5]	$10 \div 20$	0,45	Стационарный
	АСД4, АСД1, ПА5	АСД3, ПА4,	ЧДА	~ 44 [5]	$5 \div 20$	$0,5 \div 0,7$
$2\text{Al} + \text{Zr}$	АСД4	ПЦРК3	16 [10]	$5 \div 20$	$0,4 \div 0,7$	Стационарный
$\text{Al} + \text{Co}$	АСД4, АСД1, ПА4, ПА3	ПК1 (электролитический)	30,8 [11]	$10 \div 20$	$\geq 0,65$	Стационарный
					$0,5 \div 0,65$	Автоколебательный
					$\leq 0,5$	Переход от автоколебательного к спиновому режиму

Al + Co наиболее сильно проявляется зависимость характера горения от коэффициента ее уплотнения: по мере его уменьшения стационарный режим сменяется автоколебательным и далее — спиновым.

Результаты эксперимента

Переходный процесс горения удобно исследовать, условно разделив его на три этапа: подход волны горения воспламенителя к границе раздела, зажигание иницируемой системы и выход ее горения на установившийся режим.

Характер горения воспламенительной системы перед границей раздела зависит от отвода тепла из нее в поджигаемую смесь, величина которого в свою очередь определяется соотношением коэффициентов теплопроводности и объемных теплоемкостей контактирующих систем. Экспериментальные исследования показали, что большой теплоотвод в поджигаемую систему может привести к срыву горения перед границей раздела. Возобновление горения возможно лишь после прогрева реакционноспособного вещества на достаточную глубину. Если воспламенительная система горит в стационарном режиме вблизи предела устойчивости, т. е. $t_d \approx t_c$ (термит с $k_y = \text{var}$ или смесь Al + Co с $k_y > 0,5$), то срыв горения осуществляется монотонным, иногда практически мгновенным падением скорости горения, либо наблюдалось уменьшение колебаний за счет роста длительности депрессий между последними пульсациями.

Более сложным образом развивается переходный процесс, если система горит далеко от предела устойчивости стационарного горения. На рис. 1, а приведена фоторегистрограмма горения у границы раздела систем одинаковой рецептуры, отличающихся лишь коэффициентами уплотнения¹. Воспламеняющая смесь Al + Co, имеющая $k_y = 0,4$, горит в спиновом режиме. Перед границей раздела (на фоторегистрации — слева от стрелки) частота вращения следа фронта на поверхности образца сначала уменьшается. Наблюдаемая депрессия горения — результат больших теплотерь в поджигаемую систему. За время $t_{\text{п}}$ последняя прогревается и теплотери в нее из недогоревшей части воспламенителя снижаются, поэтому в дальнейшем она горит с возросшей частотой вращения фронта на поверхности образца.

По мере увеличения k_{y2} относительно k_{y1} растет длительность депрессии горения перед границей раздела и достигается предел горения составного заряда для данного уровня теплотерь в окружающую среду. Для воспламенительной смеси Al + Co (алюминий марки АСД1) с $k_{y1} = 0,48$ предел реализуется при контакте с системой такой же рецептуры с $k_{y2} = 0,6$, $d = 10^{-2}$ м.

Для поджигания термитом (алюминий марки АСД4) с $k_{y1} = 0,66$ смеси Al + Co (Al марки АСД1) предел горения реализуется при $k_{y2} = 0,7$ и $d = 10^{-2}$ м. Необходимо отметить, что дополнительными опытами с иными условиями иницирования показана возможность горения исследуемых систем в данных условиях. Пределы горения составных зарядов в рассмотренных случаях

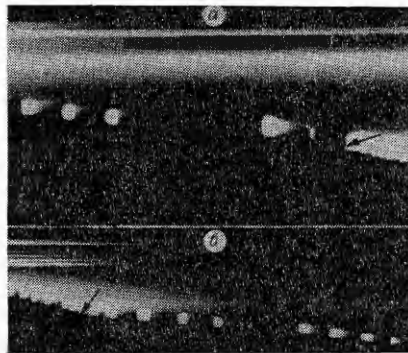


Рис. 1. Фоторегистрограммы горения смесей Al + Co с $k_{y1} = 0,4$, $k_{y2} = 0,48$ (а) и $k_{y1} = 0,48$, $k_{y2} = 0,4$ (б) у границы раздела. Алюминий АСД1, $d = 1 \cdot 10^{-2}$ м, $v = 22,2 \cdot 10^{-3} \text{ tg } \varphi \text{ м/с}$.

¹ Чем больше коэффициент уплотнения, тем больше теплопроводность [14] и объемная теплоемкость системы.

совпали с пределами переходного процесса перед границей раздела.

Снижение теплотерь в поджигаемую систему (рис. 1, б) интенсифицирует процесс перед границей раздела, увеличивается скорость автоколебательного горения воспламеняющей системы (слева от стрелки).

Таким образом, предел и характер переходного процесса перед границей раздела определяются соотношением теплофизических параметров контактирующих систем и степенью удаленности от предела устойчивости стационарного горения воспламеняющей смеси.

Зажигание поджигаемой системы может реализоваться горящим воспламенителем или воздействием теплового потока от конденсированных продуктов реакции полностью выгоревшего воспламенителя. В теоретических работах [15, 16] получены выражения, позволяющие при некоторых упрощающих предположениях определить режим иницирования. В рамках данной работы рассмотрим влияние на процесс иницирования кинетики и особенностей механизма реагирования контактирующих систем.

В [13] исследовался переход волны горения через границу раздела хромоалюминиевых термитных систем, различающихся лишь дисперсностью легкоплавкого компонента — Al. Показано, что при превышении размера частиц Al поджигаемой системы размера частиц воспламеняющей наблюдается депрессия. Величина t_d (от конца горения воспламеняющей до момента зажигания поджигаемой системы) тем больше, чем больше разница в размерах частиц Al. При продолжительных депрессиях потери тепла в окружающую среду настолько велики, что иногда горение не возобновлялось [13]. Предел горения составного заряда в этом случае совпадал с пределом зажигания. Увеличение t_d наблюдалось также при снижении качества механического смешения при подготовке поджигаемого термита [13].

Аналогичный результат получен на системах, горящих существенно неустойчиво. На фоторегистрограмме (рис. 2) зафиксировано горение заряда, у которого контактирующие системы Al + Co, горящие в выраженном автоколебательном режиме, различаются лишь эффективными диаметрами частиц Al: ~5 и ~30,8 мкм в воспламеняющей и поджигаемой системах соответственно. Время от конца горения воспламенителя до первой вспышки в поджигаемой системе (справа от стрелки) превышало время депрессии между отдельными пульсациями скорости автоколебательного горения воспламеняющей системы. Зависимость t_d на границе раздела от размера частиц алюминия поджигаемой системы той же рецептуры, что и воспламеняющая (с фиксированной дисперсностью компонентов), представлена на рис. 3. Характер зависимостей легко объяснить из анализа масштаба гетерогенности [17] исследуемых составов. Под воздействием теплового потока, поступающего из воспламенителя, плавятся частицы Al поджигаемой системы. Растекание и смешение расплава с частицами тугоплавкого компонента происходит с конечной скоростью [17, 18].



Рис. 2. Фоторегистрограмма переходного процесса горения контактирующих систем Al + Co, отличающихся дисперсностью Al; $v = 22,2 \cdot 10^{-3}$ tg φ м/с.

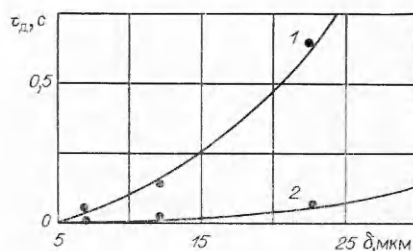


Рис. 3. Зависимость времени депрессии горения на границе раздела от размера частиц Al поджигаемой системы:

1 — для термитов; 2 — для смесей Al + Co (размер частиц алюминия в воспламенителе ~ 5 мкм).

Определяющий масштаб в термитной смеси — размер частиц Al, более крупных, чем частицы окиси хрома. Чем больше частицы Al в поджигаемой системе, тем меньшая степень смешения достигается к моменту завершения горения воспламенителя. Это, в свою очередь, снижает скорость теплоприхода от химической реакции в прогретом слое поджигаемой системы по сравнению с тепловым потоком, поступившим в нее. В результате наблюдается рост времени депрессии горения на границе раздела систем. В смеси Al + Co частицы алюминия меньше или сравнимы с частицами тугоплавкого кобальта ($\delta \approx 45$ мкм) и поэтому значительно в меньшей степени определяют эффективный масштаб гетерогенности смеси, вследствие чего наблюдается слабая зависимость t_d от размера частиц легкоплавкого алюминия, когда их диаметр в несколько раз меньше диаметра частиц кобальта.

В теоретической работе [16] предсказано, что существует область параметров контактирующих систем, в которой возможна смена режима инициирования при варьировании теплопотерь². Например, при $E_1 > E_2$ по мере роста теплопотерь Vi возможно устранение депрессии горения на границе раздела систем. Этот результат подтвержден экспериментально на составном заряде, системы которого различались энергией активации. Хромоалюминиевый термит (Al марки АСД4, $k_{v1} = 0,7$) поджигал смесь $2Al + Zr$ ($k_{v2} = 0,66$). При горении зарядов с $d = 10^{-2}$ м на границе раздела наблюдалась депрессия, время которой в среднем составляло $\sim 0,4$ с. При $d = 5 \cdot 10^{-3}$ м депрессия отсутствовала: зажигание реализовывалось горящим воспламенителем. Однако при этом был достигнут предел горения поджигаемой системы $2Al + Zr$: после сгорания ее на глубину $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ м отмечено потухание. В данном случае пределы горения заряда и поджигаемой системы совпадали.

Экспериментально обнаружена возможность смены режима инициирования при варьировании теплофизических параметров за счет изменения коэффициентов уплотнения систем, имеющих разные энергии активации. На рис. 4 приведены фоторегистрограммы горения заряда с $d = 10^{-2}$ м. Хромоалюминиевый термит (Al марки АСД4, $k_{v1} = 0,66$) поджигал смесь Al + Co (Al марки АСД1). При $k_{v2} = 0,49$ и $0,51$ смесь закигалась горящим воспламенителем после депрессии (на фоторегистрограммах правее стрелки — плато), при этом $t_{\pi} = 0,1 \div 0,3$ и $0,3 \div 0,4$ соответственно, а в случае $k_{v2} = 0,64$ — без депрессии. Таким образом, несмотря на то, что с увеличением k_{v2} растут теплопотери из горящего воспламенителя в поджигаемую систему, переходный процесс стал устойчивее (при $E_1 > E_2$). Однако при дальнейшем росте k_{v2} достигался предел переходного процесса горения перед границей раздела.

Смена режима инициирования за счет варьирования коэффициентов уплотнения была также реализована при поджигании термитом смесей Al + Co (Al марки ПА4) и $2Al + Zr$.

Характер развития переходного процесса в поджигаемой системе в значительной степени зависит от присущего ей режима горения. На рис. 5 приведена фоторегистрограмма переходного процесса, типичного для систем, горящих вблизи предела устойчивости стационарного горения. Контактные термитные системы отличались лишь маркой алюминия (АСД4 и АСД1 — соответственно в воспламенительной и поджигаемой системах). В течение переходного процесса горения поджигаемой системы (рис. 5 — справа от стрелки) снижается амплитуда и увеличивается частота колебаний скорости перемещения фронта.

При удалении от предела устойчивости стационарного горения ($t_d \gg t_c$) характер переходного процесса изменяется. На рис. 2 (справа

² Критерий зажигания, предложенный в [16], преобразуется к виду $z = \ln v_2/v_1 - E_2(T_2 - T_1)/2R_1T_1T_2 - 1/2(E_2/E_1 - 1)Vi/Vi_1$. При $Z \geq 0$ зажигание реализуется горящим воспламенителем, при $Z < 0$ — после депрессии (T_1, T_2 и v_1, v_2 — соответственно адиабатические температуры и скорости горения воспламенительной и поджигаемой систем; E_1, E_2 — энергии активации; безразмерный коэффициент теплоотдачи Vi и масштабная величина Vi_1 определены по [16]).

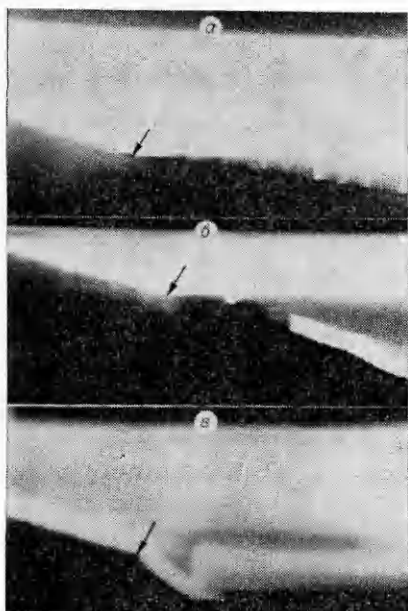


Рис. 4. Фоторегистрограммы иницирования смеси Al + Co хромоалюминиевым термитом: $k_{y2} = 0,49$ (а), 0,51 (б) и 0,64 (в); $v = 22,2 \cdot 10^{-3} \text{ tg } \varphi \text{ м/с}$.

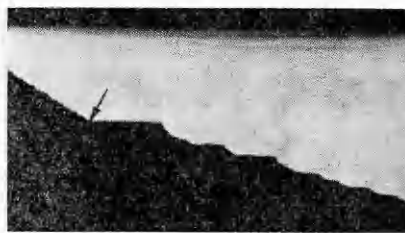


Рис. 5. Фоторегистрограмма переходного процесса горения систем вблизи предела устойчивости стационарного режима; $v = 13,3 \cdot 10^{-3} \text{ tg } \varphi \text{ м/с}$.

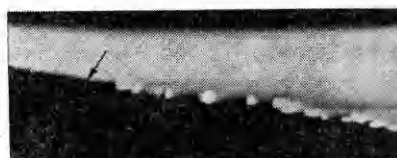


Рис. 6. Фоторегистрограмма переходного процесса при иницировании термитом смеси Al + Co. Термит — алюминий АСД4, $k_{y1} = 0,45$; смесь Al + Co — алюминий ПА3, $k_{y2} = 0,43$, $d = 20 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $v = 22,2 \cdot 10^{-3} \text{ tg } \varphi \text{ м/с}$.

от стрелки) структура пульсаций усложнилась: периодически изменялись частота и амплитуда скорости перемещения фронта. По мере завершения процесса эти изменения становятся менее выраженными.

Фоторегистрограммы выхода горения поджигаемой системы на спиновый режим представлены на рис. 1, б и в (справа от стрелки). Общим для обоих случаев является немонотонность изменения частоты вращения следа фронта на поверхности образца, которая может иметь периодический характер (см. рис. 6) вплоть до выхода на определенную частоту.

Сопоставление результатов, полученных при различных способах иницирования систем, горящих в области неустойчивости стационарного режима, показало: немонотонность изменения частоты (колебательного, вращательного) движения фронта в переходном процессе горения поджигаемой системы можно рассматривать как результат сложения собственной частоты, присущей неустойчиво горящей системе, с собственной частотой затухающих колебаний, вызванных возмущением процесса горения при переходе через границу раздела. Увеличение глубины депрессий между отдельными вспышками при наличии теплопотерь в окружающую среду может привести к потуханию в поджигаемой системе. Это, например, наблюдалось у границы раздела смеси Al + Co с $k_{y1} = 0,64$, $k_{y2} = 0,44$ при $d = 10^{-2} \text{ м}$.

Переходные процессы горения систем, которым присущи автоколебательный и спиновый режимы, отличаются большой протяженностью. При горении Al + Co с $k_{y2} \leq 0,45$ переходный процесс отмечен на участке длиной более $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$.

Влияние особенностей формирования зоны горения при торможении экзотермической реакции с ростом глубины превращения на переходный процесс изучено численно [16]. Обнаруженный инерционный характер развития переходного процесса горения для этого случая подтвердился в опытах на системах Al + Co. Их горение протекает при температуре, которая ниже температур плавления кобальта и конечного продукта реакции [11], что определяет возможность торможения реак-

ции нарастающим слоем продукта [7, 19]. Из фоторегистрограмм (см. рис. 4) видно, что выход на установившийся автоколебательный режим горения после депрессии имеет этап плавного нарастания средней скорости и яркости (температуры) фронта. Это резко контрастирует с характером развития переходного процесса в случае узкой зоны реакции в термите, приведенного на рис. 5. По мере удаления от предела устойчивости стационарного горения ($t_d \gg t_c$) влияние кинетических особенностей, вызванных торможением реакции, снижается и, как видно из фоторегистрограмм (см. рис. 2, 6), практически не ощущается при выраженном автоколебательном и спиновом режимах горения смесей $Al + Co$. Последний результат коррелирует с данными теоретического исследования [7], согласно которому распространение фронта автоколебательного горения при значительном удалении от предела устойчивости стационарного режима определяется низкотемпературной кинетикой, т. е. процессами, протекающими при температурах, меньших достигаемых в зоне горения, и поэтому не связанными с особенностями формирования этой зоны.

Выводы

1. Экспериментально подтверждена возможность смены режима иницирования при варьировании теплотерм и теплофизических параметров контактирующих систем, имеющих разные эффективные значения энергий активации.

2. Характер изменения частоты (колебательного, вращательного) движения фронта в переходном процессе зависит от степени удаленности от предела устойчивости стационарного горения.

3. Торможение реакции нарастающим слоем продукта определяет инерционность развития горения в переходном процессе. По мере удаления от предела устойчивости стационарного горения влияние этого фактора снижается.

4. Предел переходного процесса горения в воспламеняющей и поджигаемой системах может реализовываться при меньших теплотермах, чем предел по зажиганию и горению этих систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. Ф., Комкова Л. Д. ЖФХ, 1950, 24, 11, 1302.
2. Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4, 892.
3. Боровинская И. П., Мержанов А. Г. и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
4. Максимов Ю. М., Пак А. Г. и др. ФГВ, 1979, 15, 3, 156.
5. Дворянкин А. В., Струнина А. Г., Мержанов А. Г. ФГВ, 1985, 21, 4, 44.
6. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. ФГВ, 1971, 7, 1, 19.
7. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М. и др. ФГВ, 1973, 9, 5, 613.
8. Алдушин А. П., Хайкин Б. И. ФГВ, 1975, 11, 128.
9. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Маломед Б. А. — В кн.: Горение гетерогенных и конденсированных систем. — Черногоровка, 1980.
10. Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В. и др. — В кн.: Проблемы технологического горения. — Черногоровка, 1981.
11. Найбороденко Ю. С., Итин В. И. ФГВ, 1975, 11, 3, 343.
12. Дубровин А. С., Слепова Л. В., Кузнецов В. Л. ФГВ, 1970, 6, 1, 64.
13. Костин С. В., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. ФГВ, 1982, 18, 5, 32.
14. Александров В. В., Груздев В. А., Коваленко Ю. А. ФГВ, 1985, 21, 1, 98.
15. Струнина А. Г., Ваганова Н. И., Барзыкин В. В. ФГВ, 1977, 13, 6, 835.
16. Костин С. В., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. ФГВ, 1986, 22, 1, 93.
17. Алдушин А. П., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. ФГВ, 1976, 12, 6, 819.
18. Дубровин А. С., Русаков Л. Н., Плинер Ю. Л. Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, 2.
19. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М. и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.

Поступила в редакцию 6/VIII 1986,
после доработки — 18/II 1987