

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 филт-

рационном горении пористых систем [3]), а также наличие фазовых превращений, которые меняют газопроницаемость состава и пр. Изучение горения малогазовых систем, представляя чисто научный интерес, важно и с практической стороны в связи с широким использованием этих систем в СВС-технологии и пиротехнике. Закономерности горения малогазовых систем исследовались в работах [4—8].

Эксперименты проводили с хромоалюминиевым и железозиркониевым термитами, горение которых подробно изучено в работах [9—12]. К стехиометрическому составу железозиркониевого термита добавляли 200% (сверх 100%) продукта реакции — двуокиси циркония, хромоалюминиевый состав использовался в стехиометрической пропорции. В качестве газообразующих добавок рассмотрены некоторые соли и окислы (CaCl_2 , BaCO_3 , NaCl , BaO , MoO_3), могущие возгораться при температуре T_p [13], близкой к температуре горения T_r выбранных безгазовых систем ($T_r = 1200 \div 2700$ К в зависимости от степени разбавления [12]). В связи с тем, что с большинством рассмотренных газообразующих добавок термитные составы плохо прессовались или с трудом инициировались и при горении слабо выделяли газ, выбрана MoO_3 с $T_p \sim 1000$ К, удовлетворяющая предъявленным требованиям. Таким образом, в избранных составах газификация реализуется в зоне прогрева реакции.

Процедура приготовления образцов включала в себя сушку компонентов (в течение 24 ч при 320 К), тщательное их смешение в соответствующих пропорциях и прессование до нужной плотности. Поджигание проводилось тепловой волной от поджигаемой спиралью навески воспламенителя. Значения T_r определяли вольфрамрениевой термопарой, впресованной в образец в специальной пресс-форме. Показания термопары регистрировались шлейфовым осциллографом Н-117/1. Скорость горения образца фиксировалась фоторегистратором ФР-11.

Состав $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} + n\text{ZrO}_2$ с 20%-ной добавкой MoO_3 (сверх 100%) хорошо прессуется. Горение пульсирующее с выделением газообразных продуктов. После сгорания образец на поверхности имеет четкие темные контуры и легко расслаивается. Состав $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ с 20%-ной добавкой (сверх 100%) прессуется хорошо, горит устойчиво с выделением газообразных продуктов, которые конденсируются вокруг образца. Боковая поверхность последнего покрывается коронообразным налетом, состоящим из блестящих кристаллов игольчатой формы серебристо-белого цвета. Рентгенофазовый анализ этого вещества показал, что в основном это MoO_3 с небольшим ($\sim 10\%$) содержанием MoO_2 . После горения образец имеет равномерную окраску и не расслаивается.

Зависимость скорости горения хромоалюминиевого термита и разбавленного продуктами реакции железозиркониевого состава от содержания газообразующей добавки MoO_3 представлена на рис. 1, а. Плотность образцов одинакова и составляет ≈ 2900 кг/м³.

Поведение зависимости $v(m)$ с ростом m существенно различно. В случае железозиркониевого состава MoO_3 проявляет себя в большей степени как инертный разбавитель. Нарастание же скорости горения хромоалюминиевого термита с увеличением m , особенно резкое при $m > 20\%$, может быть результатом дополнительного к кондуктивному прогреву исходного вещества горячими фильтрующимися по порам газами и растекающейся жидкой фазой, а также экзотермического взаимодействия MoO_3 с компонентами термита.

В пользу такого вывода говорит термодинамический расчет по стандартной программе [14] и экспериментально определенные температуры горения при различных количествах газообразующей добавки (рис. 1, б). С увеличением m значение T_r железозиркониевого состава падает (кривая 4), в отличие от расчетного (3) и от температуры горения хромоалюминиевого состава (1, 2).

Сопоставление температуры плавления исходных и конечных компонентов с T_r для исследуемых систем показывает, что при горении железозиркониевых составов ($T_r = 1200 \div 1600$ К) все компоненты нахо-

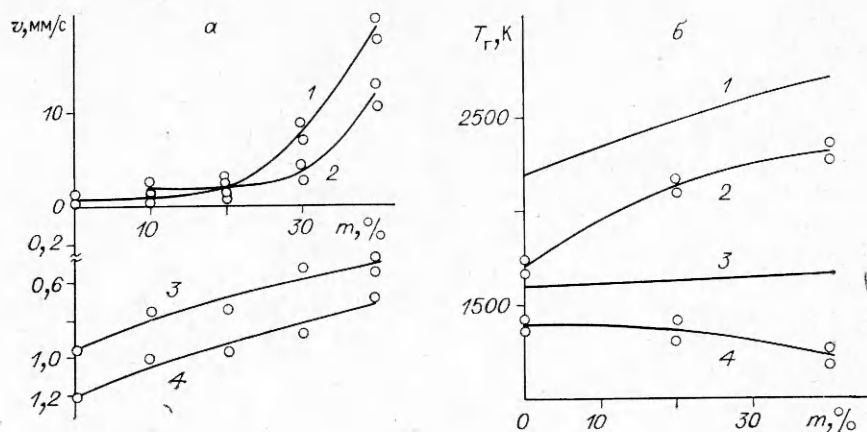


Рис. 1. Зависимость скорости и температуры составов $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ (1, 2) и $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr}$ (3, 4), разбавленного на 200 % ZrO_2 , от процентного (сверх 100 %) содержания газообразующей добавки MoO_3 в смеси.
 а — диаметр образца $d = 10$ (1, 3) и 15 мм (2, 4); б — $d = 10$ мм; 1, 3 — расчет, 2, 4 — эксперимент.

дятся в твердом состоянии, а в случае хромоалюминиевых составов ($T_r = 1800 \div 2700$ К) в жидком состоянии могут быть Al и Cr. В обоих термитных составах при $T = T_r$, MoO_3 находится в газообразном состоянии ($T_b \sim 1000$ К). В процессе горения $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr}$ она может проникать как в исходный состав, так и в конечные продукты, а в случае $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ газы вероятнее проникают вперед в непрореагировавшее вещество. Специально поставленными опытами (реагирующий образец помещен в кварцевую оболочку) обнаружено усиленное газовыделение, сопровождающееся механическим смещением несгоревшей части образца хромоалюминиевого термита в сторону движения фронта горения.

Зависимости массовой скорости горения обоих исследованных составов от степени уплотнения прессованных образцов при определенном содержании газообразующей добавки представлены на рис. 2. С увеличением ρ значение v_p на основе железозиркониевого термита растет (рис. 2, б), а на основе хромоалюминиевого падает (1—3). Аналогичным образом ведут себя и кривые для составов без газообразующей добавки (4, 5), при больших ρ они сближаются. Можно трактовать эти особенности с позиций кондуктивно-фильтрационного механизма теплопереноса.

Действительно, уплотнение смеси затрудняет фильтрацию газов и растекание жидкой фазы по порам и увеличивает ее теплопроводность.

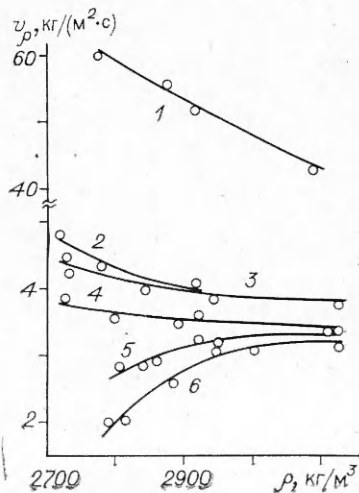


Рис. 2. Зависимость массовой скорости горения от степени уплотнения образца; $d = 10$ (1, 3—6) и 15 мм (2).

1—4 — $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ с газообразующей добавкой MoO_3 (1—3) и без нее (4); 5, 6 — $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} + 200\%$ ZrO_2 с газообразующей добавкой MoO_3 (6) и без нее (5); $m, \%$: 1—6 — 40, 2, 3 — 20.

Роль кондуктивного теплопереноса при горении как малогазовых, так и негазифицирующихся систем, становится определяющей. Необходимо отметить, что кондуктивный механизм теплопереноса в случае железозиркониевого термита с добавкой трехокиси молибдена и хромоалюминиевого термита с малым количеством газообразующей добавки (менее 20 %), по-видимому, является основным. В пользу этого говорят зависимости скорости горения от диаметра образца (см. рис. 1, а). Как и при отсутствии газообразующей добавки, увеличение d снижает боковые теплопотери из зоны горения и ведет к росту скорости горения.

Если же количество газообразующей трехокиси молибдена в исходном хромоалюминиевом термите более 20 %, то существенным становится тепло- и массоперенос фильтрующимися газами. При этом унос массы газа через боковую поверхность образца (более значительный для образцов меньшего диаметра) приводит к тому, что тепло реакции распределяется на меньшую массу. В результате температура и скорость горения состава возрастут и тем существеннее, чем ниже температура образующихся газов (газообразование реализуется в зоне прогрева вдали от зоны реакции).

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

Горение железозиркониевого термита с газообразующей добавкой трехокиси молибдена моделирует процесс экзотермического взаимодействия, при котором образующиеся газы фильтруются и через исходное вещество, и через конечные продукты реакции, газообразующая добавка играет роль инертного разбавителя, определяющим является кондуктивный теплоперенос.

Горение хромоалюминиевого термита с той же добавкой моделирует процесс экзотермического взаимодействия, при котором образующиеся газы фильтруются в основном через исходное вещество, принимая активное участие в процессе экзотермического превращения, с увеличением количества MoO_3 наблюдается смена механизма теплопереноса с кондуктивного (до 20 % MoO_3 в составе) на кондуктивно-фильтрационный (сверх 20 % MoO_3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. Ф., Комкова Л. Д. Зависимость скорости горения термитов от давления // ЖХФ.— 1950, вып. 11.— С. 1302.
2. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах: Сб. науч. трудов/Под ред. Ю. Ш. Матроса.— Новосибирск: Наука, 1988.— С. 289.
3. Питюлин А. Н., Щербаков В. А., Боровинская И. П. и др. О закономерностях и механизме послойного фильтрационного горения металлов // ФГВ.— 1979.— 15, № 4.— С. 9—17.
4. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П. К вопросу о дегазации в СВС-процессах // Проблемы технологического горения.— 1981.— Т. 1.— С. 20—26.
5. Филоненко А. К., Вершинников В. И. Газовыделение от примесей при безгазовом горении смесей переходных металлов с бором // ЖХФ.— 1984.— № 3.— С. 430—434.
6. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. О механизме дегазации при СВС-процессах/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1984.— С. 13.
7. Скобельцов В. П. О роли газодинамического фактора при горении системы Ti — C // Горение конденсированных систем: Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черноголовка, 1989.— С. 91—93.
8. Максимов Э. И. Теоретическое и экспериментальное исследование механизма гомогенного горения веществ с экзотермическим разложением конденсированной фазы: Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Черноголовка, 1966.
9. Максимов Э. И., Мержанов А. Г., Шкиро В. М. Безгазовые составы как простейшая модель горения нелетучих конденсированных систем // ФГВ.— 1965.— 1, № 4.— С. 24—30.
10. Ермаков В. И., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. Экспериментальное исследование процесса зажигания безгазовых систем волной горения // ФГВ.— 1976.— 12, № 2.— С. 211—217.
11. Струнина А. Г., Дворянкин А. В. Влияние тепловых факторов на закономерности неустойчивого горения безгазовых систем // Докл. АН СССР.— 1981.— 260, № 5. С. 1185—1188.
12. Дворянкин А. В., Струнина А. Г., Мержанов А. Г. Устойчивость горения термитных систем // ФГВ.— 1985.— 21, № 4.— С. 44—47.

13. Горонковский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии/Под ред. О. Д. Курпленко.— Киев: наук. думка, 1974.
14. Мержанов А. Г., Китанин М. М., Гольдшлегер У. И. Термодинамический анализ взаимодействия окислов железа с метакислородной смесью // Докл. АН СССР.— 1977.— 237, № 2.— С. 391—394.

п. Черноголовка

*Поступила в редакцию 16/II 1990,
после доработки — 3/VII 1990*

УДК 541.124 + 542.943 : 547.214

*З. А. Мансуров, Д. У. Бодыков, В. Н. Ташуга,
С. С. Абильгазинова*

ОБ ОКИСЛЕНИИ ГЕКСАНА В РЕЖИМЕ ОСЦИЛЛЯЦИЙ

Исследован осцилляционный режим холоднотемпературного окисления гексановоздушной смеси при атмосферном давлении. Обнаружены и изучены различные типы осцилляций. Определены взаимозависимости характеристик осцилляций: амплитуды, периода и пороговой максимальной температуры и экспериментальных условий (температуры второй секции, времени контакта и состава смеси).

Несмотря на многочисленные исследования осцилляционных процессов при окислении углеводородов [1—7], изучению колебательных явлений высших углеводородов посвящено незначительное число работ [5—7], хотя гексан, гептан входят в состав бензиновых фракций, используемых в ДВС. Согласно [1], «природу детонации в двигателе можно представить как многостадийное воспламенение с достаточно высокой интенсивностью холодных пламен».

В связи с этим представляет интерес изучить окисление гексана в режиме осцилляций, определить область существования и основные характеристики осцилляционных процессов. Проведение таких экспериментов удобно в двухсекционном отдельно обогреваемом реакторе, разработанном в [3]. Использовался двухсекционный цилиндрический прерывательный реактор ($l_1 = 36$ см, $l_2 = 13$ см, $d_1 = 5$ см, $d_2 = 5$ см) [8] при температуре в первой секции $T_1 = 450$ К, второй $T_2 = 470 \div 600$ К, времени контакта во второй секции $\tau_k = 5 \div 30$ с при атмосферном давлении.

Изучено окисление гексановоздушной смеси с соотношениями гексана и кислорода от 3:1 до 1:3. Реактор находился в вертикальном положении, смесь поступала снизу в первую секцию. Температуру измеряли тонкими хромель-алюмелевыми термопарами ($d = 50$ мкм), предварительно обработанными диэтиловым эфиром ортокремниевой кислоты с целью пассивации поверхности [9]. Колебания температуры записывали самописцем КСП-4 на многоканальном шлейфовом осциллографе Н-117.

Обнаружены и изучены различные типы осцилляций температуры. Визуальные наблюдения в темноте показывают, что воспламенение с образованием фронта пламени происходит в верхней части второй секции реактора. Фронт пламени характеризуется бледно-голубым свечением и скоростью, превышающей струевую скорость горючей смеси, в связи с чем пламя распространяется в сторону свежей смеси. По высоте реактора в силу конвективных течений имеется градиент температуры 15 К с максимумом вверху секции. Распространение пламени вниз по среде с более низкой температурой сопровождается рассеянием, в результате чего оно гаснет. Таким образом, осцилляции температуры есть следствие периодического распространения фронта пламени по горючей смеси [5].

Установлено существование режима затухающих и стабильных осцилляций температуры. В случае затухающих осцилляций описанный выше процесс распространения пламени повторяется несколько раз, по