

Теплоизоляция тонких колец из алюминиевого сплава, ограничивая теплопередачу в глубь блока, усиливает процесс эрозионного образования частиц и капель, а тем самым и полноту его химического реагирования в сопле.

Таким образом, в условиях высокотемпературного высокоскоростного потока продуктов сгорания нитроглицеринового пороха при давлении до 200 атм воспламенение и парофазное горение блоков и пластин (кольца) из алюминиевого сплава не наблюдается; горят образующиеся при эрозионном уносе поверхностного расплавленного слоя частицы и капли металла. Эффективность горения пропорциональна скорости подвода тепла из газового потока и при организации вращательно-поступательного движения потока — интенсивности его закрутки. Горящие капли алюминия могут служить гетерогенным источником зажигания легковоспламеняющихся материалов и причиной выхода из строя аппаратуры [1].

Поступила в редакцию  
1/VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Иванов. Безопасность применения металлов в контакте с кислородом. М., «Химия», 1974.
2. В. И. Розенбанд. ФГВ, 1974, 10, 2.
3. W. H. Doggins. Viscons Hypersonic Flow, McGraw Hill. New York, 1962.
4. E. G. Plett, A. C. Alkidas a. o. J. of Heat Transfer. Paper N 75HT-M.
5. Ю. А. Гостинцев. МЖГ, 1969, 4.
6. А. Магер. Ракетная техника, 1961, 8.
7. З. Р. Горбис. Теплообмен и гидромеханика дисперсных сквозных потоков. М., «Энергия», 1970.
8. Л. А. Вулис. Изв. АН ССР, ОТН, 1957, 10.
9. U. U. Landau. Quart. of Appl. Math., 1950, 8, 81.
10. А. Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., «Наука», 1968.

#### О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ БЕЗГАЗОВОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

В. И. Вершинников, А. К. Филоненко

(Черноголовка)

Проведенные расчеты адиабатических температур горения и состояния исходных и конечных продуктов горения при этих температурах показывают [1, 2], что большой класс систем металл — неметалл, состоящих из смеси порошков переходных металлов с бором, углеродом, кремнием и некоторыми другими неметаллами, горит по так называемому безгазовому механизму. Согласно определению безгазового режима горения, все исходные реагенты, конечные и промежуточные продукты горения находятся в конденсированном состоянии, поэтому скорость горения в безгазовом режиме не должна зависеть от внешнего давления инертного газа [3]. Эти явления впервые наблюдались при горении хромоалюминиевого термита [4], в дальнейшем на безгазовом составе на основе железоалюминиевого термита [5] и в последнее вре-

Таблица 1

| Реагенты | Индекс реагента | Содержание основного вещества, % | Примеси по ТУ   | Размер частиц, мкм |
|----------|-----------------|----------------------------------|---|--------------------|
| Ti       | 1               | 99,7                             | Fe, Cl, O <sub>2</sub> , Si, N <sub>2</sub> , C         | 125—160            |
|          | 2               | 98,9                             | H <sub>2</sub> , Fe, Ni, Si, N <sub>2</sub> , C, Ca, Cl | <40                |
| B        | 3               | 97—99                            | C, Mg, Si, Al   | <1                 |
|          | 4               | 97—98                            | C, Mg, Fe, Si, Al                                       | <4                 |

мя на некоторых системах типа металл — неметалл в диапазоне давления 1—150 ат [1—3,6].

Наряду с постоянством скорости горения перечисленных систем при изменении давления, а следовательно, отсутствия газообразных компонентов и их воздействия на процесс отмечались факты противоположного характера. Так, например, при горении смесей переходных металлов с бором образцы иногда значительно удлинялись [2], несмотря на то, что конечный продукт горения имеет большую плотность, чем сжигаемая смесь. Удлинение образцов уменьшалось при увеличении давления инертного газа и разбавлении смеси инертной добавкой и объяснялось действием улетучивающихся в процессе горения примесей, присутствующих в исходной смеси, в частности борного ангидрида B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2]. С другой стороны, при изучении автоколебательного режима горения обнаружено, что скорость горения и удлинение образца могут быть взаимосвязаны: обжатие горящего образца с торцов, препятствующее его удлинению, значительно увеличивало скорость [6, 7].

Для выяснения влияния газообразования на безгазовый режим горения изучалась зависимость скорости горения для различных смесей титана с бором от давления. Использовались две марки титана и бора, отличающиеся примесями и размером частиц порошка (табл. 1). Смеси на их основе будут обозначаться согласно индексам титана и бора. Например, смесь 1—3 состоит из титана под индексом 1 (электролитический) и бора под индексом 3 (бор аморфный черный), смесь 2—4 состоит из титана 2 (гидридно-кальциевый) и бора 4 (бор кристаллический). В основном исследовалась составы в соотношении Ti+2B (33,3% Ti, 66,7% B). В других случаях соотношение компонентов и размер частиц металла ( $d_m$ ) оговариваются.

Предварительно перемешанные компоненты прессовались в цилиндрические образцы диаметром 10 мм, высотой 15—20 мм и плотностью  $\rho = 1,9 + 0,05$  г/см<sup>3</sup>. Опыты проводились по обычной методике в бомбе постоянного давления в среде аргона. Образец поджигался с торца раскаленной спиралью. Скорость горения определялась по фотoreгистрации на приборе ФР-11 как средняя величина из 3—5 опытов при каждом давлении. Одновременно измерялось относительное удлинение образцов  $\Delta l/l$ , где  $l$  — длина образца до сжигания,  $\Delta l$  — изменение его длины после сгорания.

На рис. 1 представлены данные по зависимости скорости горения от давления для разных смесей титана с бором. В области давлений больше атмосферного горение стационарно, а скорость горения с увеличением давления растет вплоть до насыщения. При этом значение  $v$  в законе горения  $u \sim p^v$  изменяется от  $v=0$  для состава 1—4 до  $v=0,2$  для состава 2—4. В вакуумной области (см. рис. 1, 2, 3, 5) характер горения меняется. Наблюдается нарушение послойного горения и разлет частиц образца, догорающих вне фронта горения. Здесь,

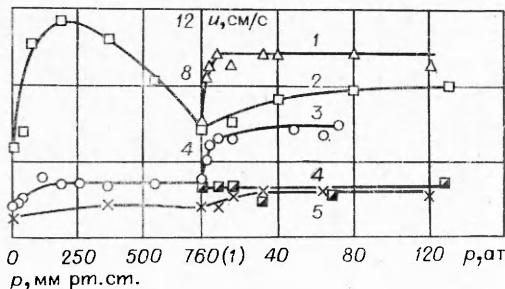


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления инертного газа для различных смесей титана с бором.

1 — смесь 2—4; 2 — 2—3; 3 — 2—3, Ti+B; 4 — 1—4; 5 — 1—3.

вероятно, правильнее говорить о скорости диспергирования образца, а не о скорости горения. Замедление этого процесса, а иногда и прекращение его (при  $p < 1$  мм рт. ст.) происходит при значительном испарении титана (при температуре горения  $T_g = 3190$  К давление насыщенных паров титана составляет 60 мм рт. ст. [2]).

Если при горении в вакууме образец почти всегда разрушался, то при повышенном давлении он сохранял свою форму, удлиняясь при неизменном диаметре. Как видно из рис. 2, относительное удлинение образца при увеличении давления уменьшается, а для некоторых смесей происходит даже «усадка» образца (см. рис. 2, 4, 5). «Усадка» образца, т. е. уменьшение его первоначальной длины, должна бы быть более естественным явлением, чем удлинение при горении исследуемого состава, компоненты которого плавятся и растекаются по порам, а конечный продукт горения плотнее исходной смеси более чем в 2 раза. Удлинение уменьшается также при разбавлении исходной смеси продуктом горения. Ниже приведены данные по удлинению образцов и температуре горения при разном содержании в составе 1—3 добавки диборида титана.

| $\text{TiB}_2, \%$ | $\Delta l/l$ | $T_g, \text{K}$ |
|--------------------|--------------|-----------------|
| 0                  | 0,18         | 3190            |
| 10                 | 0,16         | 3190            |
| 20                 | 0,16         | 2900            |
| 30                 | 0,11         | 2700            |
| 40                 | 0,08         | 2400            |

Как известно из термодинамического расчета [8], при температуре горения неразбавленной смеси, равной температуре плавления  $\text{TiB}_2$ , примерно 1/3 продукта находится в жидкой фазе. Приведенные данные показывают, что образцы удлиняются и при температуре горения ниже температуры плавления продукта. Это свидетельствует о том, что удлинение образца происходит за счет расширения зоны прогрева, где  $\text{Ti}$  и  $\text{B}$  находятся в расплавленном состоянии, а не за счет расширения жидкой доли продукта в зоне горения.

В табл. 2 приведены данные по определению удельного количества выделившихся при горении неконденсирующихся газов  $V$  при нормаль-

Таблица 2

| Индекс состава | $V, \text{ м}^3/\text{г}$ | Состав газа при $p_{\text{н}} = 760$ мм рт. ст., % |                          |               |
|----------------|---------------------------|--|--------------------------|---------------|
|                |                           | $\text{H}_2$                                       | $\text{CO} + \text{N}_2$ | $\text{CO}_2$ |
| 2—3            | 63                        | 99,2   | 0,7                      | 0,1           |
| 2—3, Ti+B      | 41                        | 99,8   | 0,1                      | 0,1           |
| 2—4            | 39                        | —  | —                        | —             |
| 1—3            | 36                        | —  | —                        | —             |
| 1—4            | 6                         | —  | —                        | —             |

ных условиях и их составу<sup>1</sup>. Газовость состава определялась по повышению давления после сжигания образца массы  $m$  в манометрической бомбе объемом  $v=580 \text{ см}^3$  и рассчитывалась по формуле  $V=(p-p_n)v/(p_0m)$ , где  $p$  — конечное давление газов в бомбе после остывания;  $p_n$  — начальное давление аргона в бомбе,  $p_0$  — атмосферное давление. Как видно из табл. 2, газовыделение увеличивается с ростом количества аморфного бора в смеси (см. состав 2—3, Ti+B и 2—3), водорода в титане (смеси 1—3 и 2—3; 1—4 и 2—4). Основной продукт газовыделения — водород. Влияние конденсирующихся при нормальных условиях газов на расширение зоны прогрева, вероятно, мало. Так, если считать, что наблюдавшееся для смеси 2—3 уменьшение массы образца  $\sim 1\%$  при  $p_n=40$  ат происходит за счет испарения<sup>2</sup>  $\text{B}_2\text{O}_3$ , то образующиеся при этом газы составляют  $\sim 5\%$  от общего их количества. Как показали эксперименты, газовыделение  $V$  состава 2—3 постоянно в диапазоне  $120 \geq p_n \geq 100$  мм. рт. ст. Для состава 1—3 получено, что оно не зависит от размера частиц металла (рис. 3). Из данных, приведенных на рис. 3, видно также, что удлинение образца может изменяться и при постоянном количестве выделяющихся газов. При этом уменьшение скорости горения ведет к уменьшению удлинения.

Из общих соображений ясно, что расширение зоны прогрева (удлинение образца) происходит за счет возрастания давления во фронте горения при газообразовании и должно быть пропорционально разнице между скоростями газовыделения  $w_v$  и газоотвода  $w_0$  с единицы горящей поверхности за время горения  $t$ :

$$\Delta l \sim (w_v - w_0)t, \quad (1)$$

где  $w_v = \rho u V_r$ ;  $V_r = VT_r p_0 / (pT_0)$ ;  $w_0 = (k/\mu) dp/dx$  — закон Дарси [9];  $t = l/u$ ;  $\rho$ ,  $k$  — плотность и коэффициент газопроницаемости образца;  $V_r$  — газовость при температуре горения  $T_r$  и давлении  $p$ ;  $T_0 = 273$  К;  $\mu$  — динамическая вязкость газа;  $dp/dx$  — градиент напора. Из (1) получим

$$\Delta l/l \sim \rho V T_r p_0 / p T_0 - k / \mu \cdot dp/dx. \quad (2)$$

Экспериментальные результаты по зависимости удлинения образцов от разных параметров качественно соответствуют формуле (2). Так, удлинение уменьшается с ростом давления (см. рис. 2), с уменьшением скорости горения при  $V = \text{const}$  (см. рис. 3), с уменьшением  $V$  и  $T_r$  при разбавлении смеси инертной добавкой. Характерно сильное влияние плотности на удлинение образца (рис. 4). В этом случае с ростом плотности увеличивается первый член правой части (2) и уменьшается второй за счет уменьшения коэффициента газопроницаемости и увеличения скорости горения.

Естественно, что кинетические характеристики химической реакции титана с бором, идущей в конденсированной фазе и определяющей скорость горения, от давления инертного газа не зависят. Тогда, согласно теории безгазового горения [10, 11],  $u \sim \sqrt{a}$ , где  $a$  — температуропроводность образца во фронте горения. При удлинении или «усадке» образца температуропроводность продукта реакции меняется. На этот процесс влияет внешнее давление инертного газа. Следовательно,

<sup>1</sup> Данные по составу газа получены на масс-спектрометре путем анализа газовых проб, отобранных из бомбы после сжигания образцов.

<sup>2</sup> Борный ангидрид ( $T_{\text{п}}=720$  К,  $T_{\text{к}}=2130$  К) обнаруживается на холодных стенах бомбы после сжигания образца.

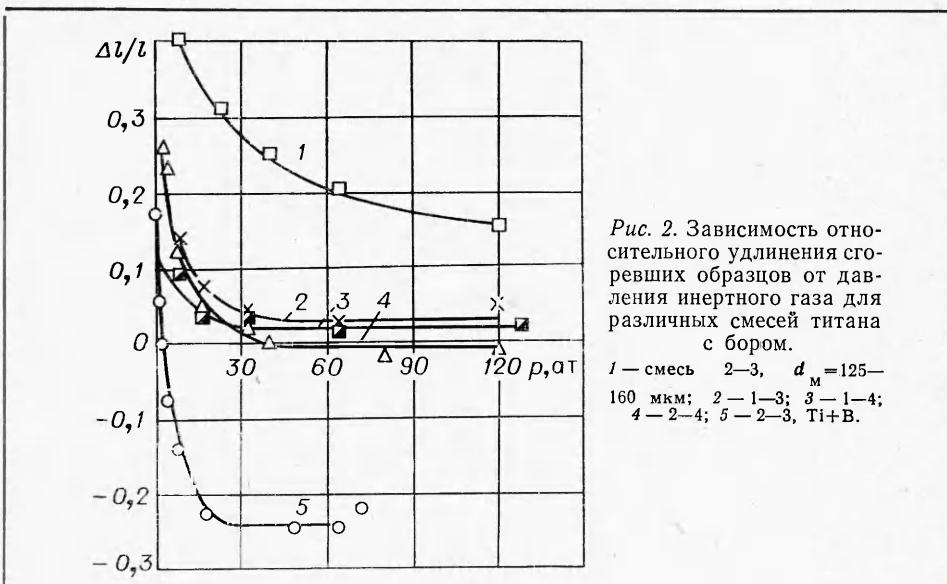


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения сгоревших образцов от давления инертного газа для различных смесей титана с бором.  
1 — смесь 2—3,  $d_m = 125—160 \text{ мкм}$ ; 2 — 1—3; 3 — 1—4;  
4 — 2—4; 5 — 2—3, Ti+В.

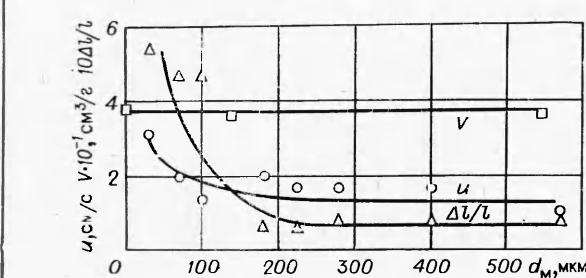


Рис. 3. Зависимость газовости, скорости горения и относительного удлинения сгоревших образцов от размера частиц титана; смесь 1—3,  $p = 1,6 \text{ ат}$ .

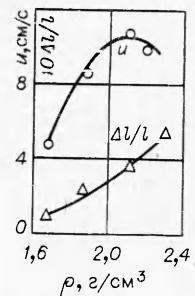
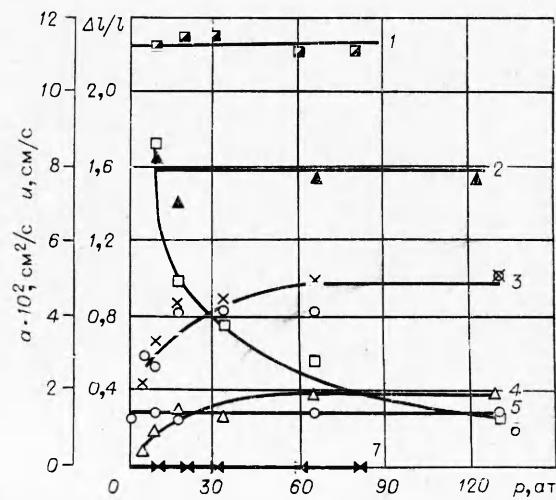


Рис. 4. Зависимость скорости горения и относительного удлинения образцов от их плотности; смесь 2—3,  $p = 40 \text{ ат}$ .

Рис. 5. Зависимость коэффициента температуропроводности, скорости горения и относительного удлинения образцов от давления инертного газа; смесь 2—3.  
1 —  $\alpha$  (тонкая пластина); 2 —  $\alpha$  (обжатый образец); 3 —  $\alpha$  (○ — эксперимент, × — расчет);  
4 —  $u$ ; 5 —  $u$  (смесь Ti+2B+  
+42% TiB<sub>2</sub>); 6 —  $\Delta l/l$ ; 7 —  $\Delta l/l$   
(тонкая пластина). 3, 4, 6 — диаметр образцов 15 мм.



оно должно влиять и на скорость горения. На рис. 5, 4 представлены данные по измерению методом Волькенштейн [12] коэффициента температуропроводности образцов, сгоревших при давлениях 4—128 ат. Здесь же нанесены значения скорости горения, рассчитанные по формуле  $u = \text{const} \sqrt{a}$  и полученные в эксперименте (принималось  $\text{const} = 36,1$ ). Видно, что характер расчетной и экспериментальной зависимостей скорости горения от давления одинаков (рис. 5, 3).

Скорость горения при повышенном давлении оставалась постоянной в нескольких случаях:

- 1) для состава 1—4 с минимальной газовостью (см. рис. 1, 4);
- 2) для сильно разбавленного состава (см. рис. 5, 5);
- 3) для образцов, зажатых с торцов механическим устройством, препятствующим его удлинению в процессе горения (рис. 5, 2);
- 4) для образцов, спрессованных в виде пластин толщиной 0,5 мм (см. рис. 5, 1).

В двух первых случаях удлинение слабо зависело от давления, в двух последних образцы не удлинялись, а следовательно, не менялись с давлением и теплофизические свойства зоны прогрева. При горении тонкой пластины отсутствие удлинения объясняется условиями свободного отвода газов, т. е.  $w_b = w_0$  и  $\Delta l = 0$  (1).

Механизм образования газов требует специального изучения. Однако ясно, что газофазные реакции не оказывают существенного влияния на химические процессы во фронте горения. Горение происходит в безгазовом режиме. В противном случае зависимость скорости горения от давления (см. рис. 5, 3) сохранялась бы и для образцов, длина которых искусственно поддерживалась постоянной (см. рис. 5, 2).

Авторы благодарят А. Ф. Жолудева и А. П. Алексеева за помощь в проведении масс-спектрометрического анализа газа.

Поступила в редакцию  
8/VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Отчет Отделения ИХФ АН СССР. Черноголовка, 1970.
2. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
3. А. Г. Мержанов. Archiwum Processów Spalania, 1975, 5, 1.
4. А. Ф. Беляев, Л. Д. Комкова. ЖФХ, 1950, 24, 1302.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4, 24.
6. А. К. Филоненко.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.
7. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4, 892.
8. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.
9. В. Н. Аравин, С. Н. Нумеров. Теория движения жидкостей и газов в недеформируемой пористой среде. М., Гостехиздат, 1953.
10. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 1, 151.
11. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3, 36.
12. В. С. Волькенштейн. Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов. М., «Энергия», 1971.