

количеством возмущений на поверхности пламени, так и периодическими пробоями между пламенем и электродом, ограничивающими его вытянутость.

Поступила в редакцию 29/III 1984,
после доработки — 16/I 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Степанов, Б. Г. Дьячков. Ионизация в пламени и электрическое поле. М.: Металлургия, 1968.
2. Дж. Лаутон, Ф. Вайнберг. Электрические аспекты горения. М.: Энергия, 1976.
3. G. D. Salamandra, I. K. Fedoseyeva, N. I. Mayorov e. a.— In: Proceedings of the International Congress on High-Speed Photography and Photonics. Tokyo, 1978.
4. Г. Д. Саламандра, Н. И. Майоров. ФГВ, 1978, 14, 3, 90.
5. Г. Д. Саламандра.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
6. И. И. Майоров. Канд. дис., ЭНИИ, 1984.
7. И. И. Кидиян. Канд. дис., МФТИ, 1975.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ ЦИРКОНИЙ — УГЛЕРОД — ВОДОРОД

Н. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, А. Г. Мержанов
(Ереван, Черноголовка)

В настоящее время одним из направлений развития метода СВС является синтез многокомпонентных соединений, вследствие чего важное значение приобретает изучение механизма взаимодействия реагентов в сложных системах, которое представляет и самостоятельный интерес для развития теории горения. При исследовании одной из таких систем ($\text{Me} - \text{C} - \text{H}_2$) обнаружены неизвестные ранее эффекты, связанные с различием механизма и закономерностей горения бинарных составляющих.

В [1, 2] на примере системы титан — углерод — водород показана возможность протекания горения по двум взаимоисключающим направлениям: с реализацией высоко- либо низкотемпературного режима. Характерная особенность этой системы — наличие критических гистерезисных переходов между режимами и связанная с этим неединственность стационарных режимов горения.

Настоящая работа посвящена изучению закономерностей и механизма горения в системе $\text{Zr} - \text{C} - \text{H}_2$ с целью выяснения распространенности обнаруженных ранее эффектов. Эксперименты проводили по известной методике [3] в бомбе постоянного давления с порошком циркония марки М-41, ламповой сажей и газообразным водородом. Химический анализ проводили на содержание общего и свободного углерода, циркония и водорода, рентгеновский анализ — на установке ДРОН-0,5. Температуры и скорости горения измеряли термометрическим методом [4, 5]. В опытах изменялся состав исходной смеси от $\text{Zr} + 0,1\text{C}$ до $\text{Zr} + 1,0\text{C}$, давление водорода составляло 0,5—100 атм. Состав поджигали горячей таблеткой из смеси $\text{Ti} + 2\text{B}$.

При исследовании фазового и химического состава продуктов горения обнаружено, что в данном случае, как и при горении системы $\text{Ti} - \text{C} - \text{H}_2$, возможно образование в результате СВС либо карбогидридов, либо гидридов циркония. В табл. 1 приведены данные химического и фазового анализов продуктов горения различных смесей при $p_{\text{H}_2} = 1$ атм. Видно, что при горении составов $\text{Zr} + 0,1 \div 0,5\text{C}$ продуктами горения являются гидриды циркония. Продукты горения составов $\text{Zr} + 0,6 \div 0,8\text{C}$ — смесь кубического ($\text{ZrC}_x\text{H}_{1-x}$) и гексагонального (ZrC_xH_y) карбогидридов циркония, причем доля последнего уменьшается с повышением содержания углерода в шихте вплоть до исчезновения (состав

Таблица 1

C/Zr	Массовая доля				Фаза
	Zr	C _Σ *	C _{св} **	H ₂	
0,1	95,37	1,7	1,6	1,9	ZrH ₂
0,4	92,15	5,8	5,64	1,92	ZrH ₂
0,5	91,91	5,36	5,04	1,98	ZrH ₂
0,6	91,7	7,22	0,04	1,2	ZrC _x H _y ; ZrC _x H _{1-x}
0,7	91,57	8,43	0,05	0,67	ZrC _x H _y ; ZrC _x H _{1-x}
0,8	90,30	9,38	0,02	0,25	ZrC _x H _y ; ZrC _x H _{1-x}
0,9	89,22	11,09	0,03	0,1	ZrC _x H _{1-x}
1,0	88,37	11,6	0,02	0,05	ZrC

* C_Σ — общее количество углерода.** C_{св} — то же, в свободном состоянии.

Zr + 0,9 C). Содержание водорода в карбогидридах также падает по мере увеличения соотношения C/Zr, и в продукте смеси стехиометрического состава водород практически отсутствует.

В работе исследовали влияние одного из важнейших параметров процесса — p_{H_2} — на состав продуктов горения (табл. 2).

В системе Zr — C — H₂ прослеживается тенденция, аналогичная обнаруженной при исследовании смеси Ti — C — H₂ [1], — повышение p_{H_2} приводит к изменению фазового состава продуктов горения. Как видно из табл. 2, для каждой смеси существует определенное значение p_{H_2} , ниже которого продуктами горения являются карбогидриды, а выше — гидриды циркония. Значение p_{H_2} , при котором происходит изменение фазового состава продукта, растет с увеличением содержания углерода в исходной системе. Исключение составляет стехиометрическая смесь, которая во всем исследованном диапазоне давлений водорода горит с образованием карбида циркония.

При горении смесей с высоким содержанием углерода (C/Zr = 0,7 ÷ 0,9) наблюдается неизвестный ранее эффект — при достижении критического значения p_{H_2} и дальнейшем его повышении до 100 атм структура сгоревших образцов оказывается неоднородной: боковые поверхности, верх и низ образцов состоят из гидрида, а внутренняя часть — из карбогидрида. Следует отметить, что обе фазы в продукте пространствен-

Таблица 2

C/Zr	Фазовый состав продуктов горения при p_{H_2} , атм									
	0,5	1,0	3,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	90,0	100
0,5	ГПУ* ГЦК**	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂
0,6	ГПУ ГЦК	ГПУ ГЦК	ГПУ ГЦК	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂	ZrH ₂
0,7	ГПУ ГЦК	ГПУ ГЦК	ГПУ ГЦК	ГПУ ГЦК	ГПУ ГЦК	ГПУ ГЦК	ZrH ₂ ***	ZrH ₂ ***	ZrH ₂ ***	ZrH ₂ ***
0,8	ГЦК ГПУ	ГЦК ГПУ	ГЦК ГПУ	ГЦК ГПУ	ГЦК ГПУ	ГЦК ГПУ	ГЦК ГПУ	ZrH ₂ ***	ZrH ₂ ***	ZrH ₂ ***
0,9	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ZrH ₂ ***	ZrH ₂ ***
1,0	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC	ZrC

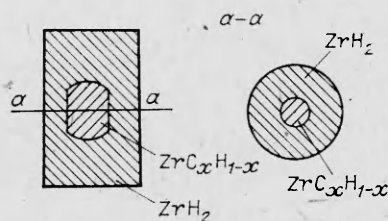
* Карбогидриды с гексагональной структурой.

** Карбогидриды с кубической структурой.

*** Неоднородный продукт.

Рис. 1. Характерный вид сгоревших образцов в области II.

но четко разделены. По данным химического и рентгенофазового анализов, смешанная область, где присутствовали бы обе фазы одновременно, не обнаружена. Характерный вид образцов показан на рис. 1.



На рис. 2 представлены зависимости скорости и температуры горения от соотношения реагентов в исходной смеси. Видно, что они носят аналогичный характер: при увеличении соотношения C/Zr значения T_r и u_r падают, а при достижении критической величины C/Zr скачкообразно возрастают и продолжают плавно расти вместе с C/Zr. Низкие скорости и температуры горения отвечают образованию гидридов циркония, а высокие — карбогидридов. Точка излома кривых (C/Zr = 0,65) соответствует изменению фазового состава продуктов горения.

На рис. 3 показаны зависимости u_r и T_r от p_{H_2} . Температура и скорость горения состава Zr + 1,0C не зависят от давления, для Zr + 0,5C наблюдается плавный рост обеих величин, а у Zr + 0,6C он носит прерывистый характер. В этом случае существует критическое значение давления водорода ($p_{H_2} = 5$ атм), при котором происходит резкое падение скорости и температуры горения. Аналогичная картина наблюдается и при C/Zr = 0,7 ÷ 0,9. Следует отметить, что с увеличением содержания углерода в исходной смеси $p_{H_2}^*$ растет.

Продукты горения составов, богатых углеродом (C/Zr = 0,7 ÷ 0,9), при $p_{H_2} \geq p_{H_2}^*$ неоднородны и содержат в себе кроме гидрида циркония «королек» карбогидридной фазы. При измерении температур это явление выразилось в появлении на термограмме второго пика, отвечающего образованию карбида циркония. Типичный вид термограмм приведен на рис. 4.

Сопоставление экспериментальных данных по закономерностям горения и фазовому составу продуктов приводит к заключению о наличии в системе Zr — C — H₂ высоко- и низкотемпературного режимов горения. Переход от одного режима к другому, как и в смеси Ti — C — H₂, происходит скачкообразно при незначительных изменениях параметров процесса. В зависимости от соотношения C/Zr и давления водорода в системе Zr — C — H₂ выделяются три концентрационные области (рис. 5).

В области I возможно образование только гидрида циркония. Ведущая реакция во фронте горения

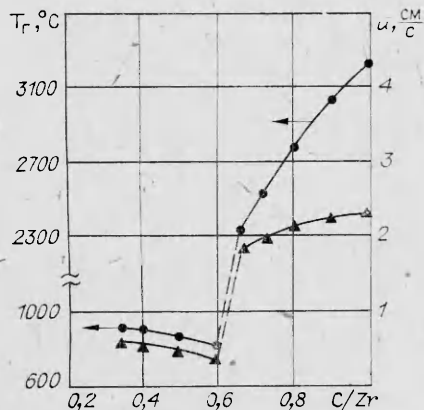


Рис. 2. Зависимость скорости и температуры горения от C/Zr; $p_{H_2} = 5$ атм.

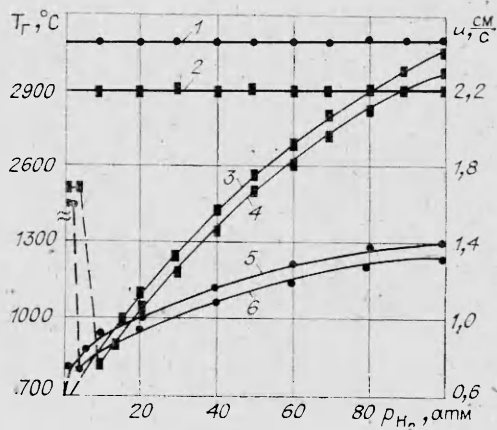


Рис. 3. Зависимость скорости (2—4) и температуры горения (1, 5, 6) от давления водорода; C/Zr = 1 (1, 2), 0,6 (4, 6) и 0,5 (3, 5).

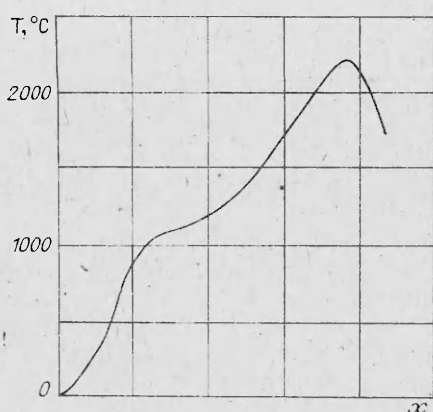


Рис. 4. Типичный вид термограммы, полученной при измерении температур в области II.

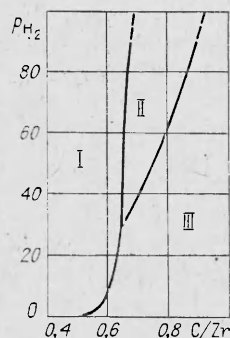
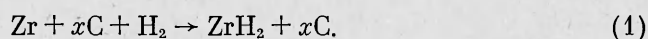


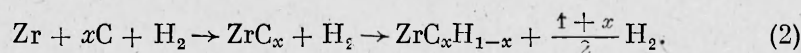
Рис. 5. Концентрационные области образования гидридов (I), неоднородных продуктов (II) и карбогидридов (III).



Углерод участия в реакции не принимает и присутствует в продукте в свободном виде. Температуры горения в этом случае невысоки — от 700 до 1300°C.

В области II образуются неоднородные продукты: в середине образцов — карбогидрид, в остальной части — гидрид циркония. Как и в области I, ведущей реакцией во фронте является реакция гидрирования (1), что подтверждается данными измерения температур и скоростей горения, однако в продукте обнаруживается и карбогидридная фаза. Для понимания сущности происходящего необходимо привлечение данных по бинарной системе цирконий — водород. В работе [6] показано, что в системе цирконий — водород горение может протекать как в послыйном, так и в поверхностном режиме. Сравнение термограмм от термопар, находящихся в центре образца и у боковой поверхности, показало, что в данном случае имеет место поверхностный режим горения. После прохождения фронта горения по поверхности образца создаются условия для протекания в центре образца вторичной реакции (2) по типу теплового взрыва. Другими словами, поверхностное горение действует как «химическая печка», прогревая середину таблетки. Двухстадийность процесса в области II хорошо иллюстрирует рис. 4, где отчетливо виден температурный пик, отвечающий образованию карбидной фазы. В пользу этого предположения говорят увеличение давления в системе при протекании вторичной реакции (2), разрушение образца после синтеза, а также наличие на боковых поверхностях свободного углерода, вынесенного потоком выделяющихся газов при взрывоподобном реагировании. Повышение уровня теплотеря при уменьшении диаметра таблеток от 20 до 7 мм приводит к исчезновению в образце карбогидридной фазы.

В области III за скорость и температуру во фронте ответственна реакция



Водород на первой стадии участия в реакции не принимает, температуры горения здесь достаточно высоки (2400—3000°C) и превышают диссоциационный предел существования гидрида и карбогидрида. В дальнейшем при остывании нестехиометрические карбиды поглощают водород, в результате чего образуются кубические или гексагональные карбогидриды циркония. Других продуктов в этой области не обнаружено.

В заключение проведем сравнительное рассмотрение процессов горения в системах Zr — C — H₂ и Ti — C — H₂. При горении Ti — C — H₂

обнаружены только концентрационные области *I* и *III*. Отсутствие промежуточной области *II* можно объяснить, исходя из сравнения характеристик горения. Скорости и температуры реакции гидрирования смеси $Ti-C-H_2$ намного ниже u_r и T_r реакции карбидизации во всем исследованном диапазоне соотношений C/Ti и p_{H_2} . Горение в области *I* проходит в послыном режиме (как и в случае двухкомпонентной системы $Ti-H_2$ [7]), что не создает возможности для протекания вторичной реакции карбидизации. В системе $Zr-C-H_2$ с низким содержанием углерода при достижении $p_{H_2}^*$ скорость реакции (1) также много ниже скорости реакции (2); неоднородных продуктов в этом случае не обнаружено. При горении составов с $C/Zr = 0,7 \div 0,9$ скорости реакции гидрирования при приближении к $p_{H_2}^*$ становятся соизмеримыми со скоростями карбидизации. Здесь принципиально возможно параллельное протекание реакций гидрирования и карбидизации (подобно системам $Me-C-B$ [8], $Me-C-N$ [9]), однако в этом случае сказывается различие в температурных режимах реакций (1) и (2), которое не позволяет одновременно протекать обеим реакциям.

Обобщая сказанное выше, можно сделать следующие выводы.

В системе $Zr-C-H_2$ сохраняется общая тенденция, присущая системам $Me-C-H_2$, — конкуренция реакций гидрирования и карбидизации. В этой смеси, как и в $Ti-C-H_2$ [2], обнаружена неединственность стационарных режимов горения при использовании источников зажигания с различной температурой [10]. Процессы, протекающие при горении состава $Zr-C-H_2$, более сложны по сравнению с горением $Ti-C-H_2$. Кроме основных концентрационных областей *I* и *III*, соответствующих образованию гидридов и карбогидридов, отмечается промежуточная область *II*, где сказываются тонкие эффекты, связанные со спецификой протекания горения в данной системе.

Поступила в редакцию 2/VIII 1983,
после доработки — 23/I 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1981, 17, 4.
2. Н. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1983, 19, 6.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
4. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5.
5. С. К. Долуханян, А. Г. Акопян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1981, 17, 5.
6. Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1980, 16, 6.
7. Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян, М. Д. Нерсисян и др. ФГВ, 1979, 15, 4.
8. А. Г. Акопян, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 3.
9. А. Б. Авакян, А. Р. Баграмян и др. — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
10. Н. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1983, 19, 5.

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛА РЕАКЦИИ НА РАЗВИТИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Д. Т. Алимов, И. В. Едвабный, Б. С. Лукьянчук,
П. К. Хабибуллаев
(Ташкент)

При лазерном нагреве металлической мишени в окислительной атмосфере на поверхности металла образуется поглощающая излучение окисная пленка. Это приводит к увеличению температуры мишени T и к дальнейшему ускорению окислительной реакции. В системе возникает положительная обратная связь и T растет взрывообразно. Это явление получило название термохимической неустойчивости и изучалось в рабо-