

очагов, попарно сближаются (точки  $K$  и  $L$ ) либо попарно отдаляются (точки  $L$  и  $M$ ).

Влияние величин  $B_m$  и  $C_m$  на эволюцию фронта сводится к тому, что с увеличением их абсолютных значений возрастает количество очагов. Это легко понять с помощью графика на рис. 3, на котором в случае больших значений  $|B_m|$  уместается большое число горизонтальных линий, отмечающих уровни  $(\pi k - \omega t)/B_m$ .

Таким образом, из феноменологической теории горения следует возможность существования структур типа бегущих волн, являющихся промежуточной асимптотикой решения задач с разными начальными условиями, причем для этих структур характерно разнонаправленное движение очагов вдоль фронта реакции.

Автор благодарен А. П. Алдушину, В. А. Вольперту, Э. Н. Руманову за обсуждение результатов и ценные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Маломед Б. А. Докл. АН СССР, 1980, 251, 5, 1102.
2. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Маломед Б. А. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1980.
3. Алдушин А. П., Маломед Б. А. ФГВ, 1981, 17, 1, 3.
4. Aldushin A. P., Malomed B. A., Zel'dovich Ya. B. Comb. Flame, 1981, 42, 1, 1.
5. Маломед Б. А. Докл. АН СССР, 1981, 256, 6, 1363.
6. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Маломед Б. А. Феноменология неустойчивого горения при малых и больших числах Льюиса.— М.: ИКИ АН СССР, 1980.
7. Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э. Теория колебаний.— М.: Наука, 1981.
8. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т. и др. ФГВ, 1981, 17, 4, 51.
9. Мержанов А. Г., Дворянкин А. В., Струнина А. Г. Докл. АН СССР, 1982, 267, 4, 869.

*п. Черноголовка*

*Поступила в редакцию 2/IX 1989*

УДК 541.122 : 546 : 547

*Н. Н. Агаджанян, С. К. Долуханян*

#### ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Zr + Nb + C + H$

Исследования горения системы  $Me + C + H$ , проведенные в [1, 2], экспериментально доказали существование неединственности стационарных режимов горения в зависимости от температуры инициирования [3, 4]. В [1—4] также показано, что в системах с параллельными реакциями неединственность стационарных режимов горения может иметь место не только в зависимости от температуры инициирования, но и от начальных условий синтеза (давления водорода, плотности  $\Delta$ , дисперсности  $\alpha$ , геометрии образца и соотношения компонентов  $Me/C$ ).

В связи с проблемой синтеза многокомпонентных фаз внедрения интересно рассмотреть горение двух металлов, например циркония и ниобия с углеродом и водородом, и синтез сложных карбогидридов. Отметим, что процессы горения двух и трех составляющих изучаемой системы  $Zr + Nb + C + H$  столь различны, что предсказать взаимное влияние участвующих реагентов при одностадийном процессе трудно. Например, если СВС легко осуществляется в системе  $Zr + C$  или  $Zr + H_2$ , то в аналогичных условиях реакции  $Nb + C$  и  $Nb + H_2$  протекают иначе. Поэтому исследуемая четырехкомпонентная система интересна конкуренцией множества путей химического превращения в зависимости от начальных условий.

© 1990 Агаджанян Н. Н., Долуханян С. К.

3 Физика горения и взрыва № 5, 1990 г.

33

Состав продуктов горения системы  $0,9 \text{ Zr} + 0,1 \text{ Nb} + y\text{C}$  в водороде

$y$	Собщ, %	Ссвоб, %	$\text{H}_2$ , %	$p$ , атм	Фазовый состав
0,9 (корка) (середина)	9,80	—	0,16	3	ZrC
	9,67	—	0,14	30	ZrC
	9,60	—	0,13	50	ZrC
	8,62	7,98	1,82	70	$\text{ZrH}_2 + \text{NbH} + \text{NbC}$
	8,81	7,99	1,80	100	$\text{ZrH}_2 + \text{NbH} + \text{NbC}_{\text{сл}}$
9,29	—	0,40	100	ZrC	
0,7	7,78	—	0,35	3	ZrC
	8,08	—	0,27	15	ZrC
	6,81	6,41	1,80	30	$\text{ZrH}_2 + \text{NbH} + \text{T}_{\text{сл}}$
0,6	7,17	—	0,37	2	ZrC
	7,06	—	0,45	3	$\text{ZrC} + \text{T}_{\text{сл}}$
	6,80	—	0,41	10	$\text{ZrC} + \text{T}^*$
	6,23	6,01	1,76	15	$\text{ZrH}_2 + \text{ZrC}_{\text{сл}} + \text{T}_{\text{сл}}$
0,5	5,79	—	0,61	5	$\text{ZrC} + \text{T}$
	5,65	5,32	1,74	10	$\text{ZrH}_2 + \text{ZrC} + \text{T}_{\text{сл}}$
0,4	4,40	—	1,02	5	$\text{ZrC} + \text{T}$
	4,21	3,98	1,67	8	$\text{ZrH}_2 + \text{ZrC} + \text{T}_{\text{сл}}$

Примечание. Т — карбогидрид с ГПУ-решеткой; сл. — следы; \* — малое количество.

Эксперименты проводили по методике [5] в широком диапазоне изменений соотношений компонентов шихты и давления водорода. В каждой серии опытов соотношение металлов в исходной шихте  $x\text{Zr} + (1-x)\text{Nb} + y\text{C}$  изменяли в пределах  $0,4 \leq x \leq 0,9$  атомных долей, а содержание углерода  $0,4 \leq y \leq 0,9$ . При этом горение одного и того же состава изучали в атмосфере водорода при  $1 \leq p \leq 100$  атм.

В таблице представлены данные химического и фазового составов продуктов горения системы  $\text{Zr} + \text{Nb} + \text{C}$ . С изменением  $y$  и  $p$  изменяются фазовый и химический составы. Притом, с увеличением  $p$  для каждого состава в зависимости от содержания углерода установлено критическое значение давления, при достижении которого сменяются режимы горения: карбидная реакция переходит в гидридную. С уменьшением  $y$  содержание водорода в продуктах горения повышается, что вполне естественно, так как нестехиометрические карбиды лучше поглощают водород.

Из таблицы видно, что с уменьшением содержания углерода в шихте значения критических давлений водорода понижаются. Начиная с шихты состава  $0,9\text{Zr} + 0,1\text{Nb} + 0,3\text{C}$  реакция горения в водороде протекает только в низкотемпературном режиме, характерном для гидридных реакций. Аналогичный состав в аргоне уже не воспламеняется.

Рассматривая фазовый состав продуктов горения, можно сказать, что в основном продукты горения — однофазные сложные карбиды с ГЦК решеткой, в которых отсутствует свободный углерод.

Начиная с состава  $0,9\text{Zr} + 0,1\text{Nb} + 0,6\text{C}$ , т. е. с увеличением нестехиометричности шихты по углероду, в продуктах горения наряду с ГЦК карбогидридной фазой появляется и растет другая карбогидридная фаза с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ), а содержание водорода заметно повышается. При достижении критических давлений водорода режимы горения сменяются и для всех составов шихты продукты горения многофазны (наряду с основной, теперь гидридной фазой  $\text{ZrH}_2$ , появляется фаза  $\text{NbH}$  и следы карбидных фаз). По данным химического анализа в продуктах горения углерод в основном находится в свободном виде.

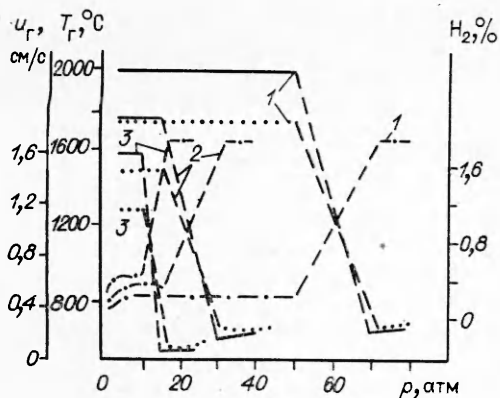


Рис. 1. Зависимость температуры (—), скорости горения (.....) и содержания поглощенного водорода (— · — ·) от давления.

1 —  $0,9\text{Zr} + 0,1\text{Nb} + 0,9\text{C}$ ; 2 —  $0,9\text{Zr} + 0,1\text{Nb} + 0,7\text{C}$ ; 3 —  $0,9\text{Zr} + 0,1\text{Nb} + 0,6\text{C}$ .

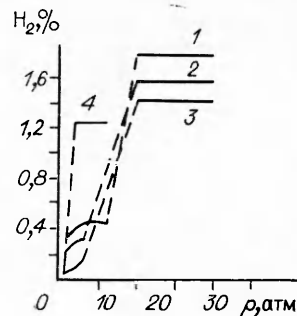


Рис. 2. Зависимость содержания поглощенного водорода от давления газа для составов:

1 —  $0,9\text{Zr} + 0,1\text{Nb} + 0,6\text{C}$ , 2 —  $0,7\text{Zr} + 0,3\text{Nb} + 0,6\text{C}$ , 3 —  $0,5\text{Zr} + 0,5\text{Nb} + 0,6\text{C}$ , 4 —  $0,4\text{Zr} + 0,6\text{Nb} + 0,6\text{C}$ .

При  $y = 0,4; 0,5$  в продуктах горения преобладает фаза при  $p < p_{кр}$  — карбидная с ГПУ решеткой. С ростом  $p$  меняется внешний вид продуктов горения. Если при  $p = 1 \div 3$  атм образцы однородные с серым карбидным блеском, то начиная с 5 атм появляется тонкая корка из смеси  $\text{ZrC} + \text{ZrH}_2$ , а внутренняя часть образца — хрупкая смесь карбонгидридов с ГЦК и ГПУ структурой. При достижении  $p_{кр}$ , когда основная ведущая реакция гидридная, в центре образца образуется небольшой королек, окруженный плотным слоем гидроциркония, содержащего непрореагировавший свободный углерод. Фазовый состав королика — карбонгидриды с ГЦК и ГПУ структурой. По-видимому, после прохождения фронта горения за счет развиваемой температуры реакции  $\text{Zr} + \text{H}_2$  (наподобие химической печки) в центре образца происходит реакция  $\text{Zr} + \text{C}$ , в результате которой образуются карбидные фазы.

На рис. 1 видно, что значения  $T_g$  и  $u_g$  не зависят от  $p$ , пока протекают карбидные реакции. При достижении  $p_{кр}$  скачкообразно понижаются  $T_g$  и  $u_g$  и дальнейшее повышение  $p$  приводит к медленному росту  $T_g$  и  $u_g$ , что характерно для гидридных реакций. При низких  $p$  содержание водорода в продуктах горения изменяется незначительно, а при  $p \sim p_{кр}$  — растет скачкообразно, дальнейшее увеличение  $p$  не влияет на содержание водорода.

С понижением содержания циркония и увеличением ниобия в шихте  $x\text{Zr} + (1-x)\text{Nb} + y\text{C}$ , где  $0,4 \leq x \leq 0,7$  и  $0,4 \leq y \leq 0,9$ , в основном сохраняются характерные закономерности горения предыдущего состава (см. таблицу): уменьшение  $y$  и увеличение  $p$  приближают критическое состояние с последующей сменой режимов горения. С уменьшением  $y$  значение  $p_{кр}$  понижается. То же самое наблюдается также при умень-

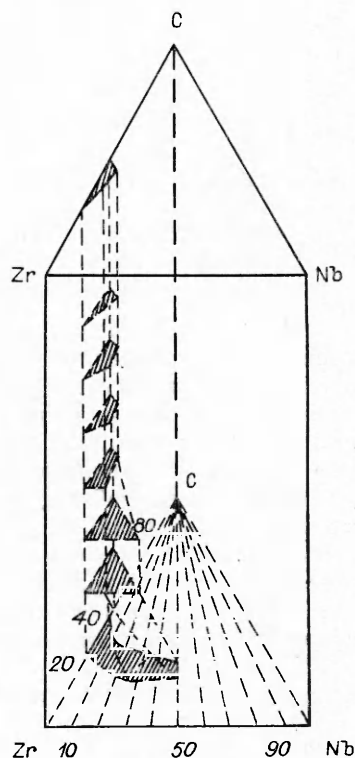


Рис. 3. Концентрационная треугольная призма с областью однофазных продуктов.

шении  $x$  при постоянном количестве углерода, притом концентрация водорода в конечном продукте также понижается (рис. 2).

Карбогидридная фаза с ГПУ структурой, которая образуется на основе циркония, при увеличении доли ниобия в шихте постепенно уменьшается и исчезает. По-видимому, ниобий в режиме горения не способен к образованию карбогидридной фазы с ГПУ структурой.

На основании экспериментальных данных построена треугольная призма (рис. 3), высота которой соответствует давлению водорода. Основанием призмы служит концентрационный треугольник, для построения которого использованы результаты исследования горения системы  $Zr + Nb + C$  в аргоне. Последующие треугольники по вертикальному сечению призмы построены по результатам горения этой же системы в водороде при различных  $p_H$ . Подобные диаграммы построены не при изотермических условиях. Каждой точке соответствует свое значение  $T_g$ , свойственное конкретной концентрации компонентов. Учитывая, что СВС реакции быстрые (1—10 см/с) и охлаждение продуктов горения происходит за несколько минут, можно считать, что исследованные продукты в некоторой степени закалены. В выделенной в основании призмы области I происходят реакции образования однофазных сложных карбидов. С ростом  $p_{H_2}$  однофазная область сужается. Если соединить эти отдельные области друг с другом, то получится некое пространственное тело, внутри и на поверхности которого каждая точка соответствует однофазному продукту — сложному карбогидриду с ГЦК решеткой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мартirosян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. ФГВ, 1983, 19, 6, 22.
2. Мартirosян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. ФГВ, 1985, 21, 5, 53.
3. Хайкин Б. И., Худяев С. И. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1, 155.
4. Хайкин Б. И., Худяев С. И. О неединственности стационарного распространения зоны горения при протекании параллельных реакций/АН СССР. ОИХФ.— Препр.—Черноголовка, 1978.
5. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.

г. Ереван

Поступила в редакцию 17/III 1989,  
после доработки — 30/V 1989

УДК 536.46

В. А. Струнин, А. Н. Фирсов, К. Г. Шкадинский, Г. Б. Манелис

#### СТРУКТУРА ФРОНТА ГЕТЕРОГЕННОГО ГОРЕНИЯ СЛОЕВОЙ СИСТЕМЫ

В [1] исследована модель гетерогенного горения слоевой системы типа сэндвич в предположении усредненных температур и концентраций в слоях в поперечном направлении. Полученные результаты позволили качественно объяснить ряд экспериментальных закономерностей в горении смесевых топлив. Однако детальная структура фронта, распределение скоростей реагирования компонентов и форма поверхности горения не рассмотрены. Работы, учитывающие двумерность процесса и специфику химических реакций, в литературе немногочисленны. В [2] для предельного случая бесконечно больших слоев получена выемка горячей поверхности симметричной конфигурации для случая газофазного пламени, скорость распространения которого находилась из критического условия срыва диффузионного режима горения. В рамках двумерной задачи в [3] рассмотрено влияние кинетических и диффузионных факторов на скорость газофазного горения слоевой системы при условии плоской

© 1990 Струнин В. А., Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г., Манелис Г. Б.