

23. В. А. Рыков, Т. И. Чуканова. Численные методы в теории разреженных газов. М., ВЦ АН СССР, 1969.
24. С. А. Денисик, С. Н. Лебедев, Ю. Г. Малама. ЖВМ и МФ, 1971, 11, 3.
25. С. А. Денисик, С. Н. Лебедев и др. ХВЭ, 1968, 2, 4.
26. С. А. Денисик, С. Н. Лебедев, Ю. Г. Малама. Докл. на II Всесоюзном совещании по методам Монте-Карло. Сухуми, 1969.
27. Д. И. Голенко. Моделирование и статистический анализ псевдослучайных чисел на электронных вычислительных машинах. М., «Наука», 1965.
28. J. Prigogine, M. Mahieu. Physica, 1950, 16, 1.
29. J. Prigogine, E. Hronet. Physica, 1949, 15, 11.
30. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов. ТЭХ, 1967, 3, 1.
31. Б. В. Алексеев. ТЭХ, 1969, 5, 4.
32. Б. В. Алексеев, В. Р. Яновский. В сб. «Численные методы в теории разреженных газов». М., ВЦ АН СССР, 1969.
33. С. Н. Лебедев, В. Б. Леонас и др. Докл. на IV Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. Рига, 1969.
34. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко. ТЭХ, 1970, 6, 6.
35. K. Takayanagi. «Progress of Theoret. Physics», 1951, 6, 4.
36. С. Н. Лебедев, В. Б. Леонас и др. III Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докл. Черноголовка, 1971.
37. Е. В. Ступоченко. ЖЭТФ, 1949, 19, 6.
38. Е. В. Ступоченко. Вестник МГУ, 1958, 8.

УДК 536 · 46+662 · 421

## ЗАЖИГАНИЕ СИСТЕМ С ТУГОПЛАВКИМИ ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ

*В. П. Стовбун, Т. И. Кедрова, В. В. Барзыкин*

*(Москва)*

Применение предложенного в [1—3] метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких неорганических соединений (карбидов, нитридов, боридов, сульфидов, силицидов и т. п.), в котором в отличие от существующих методов целенаправленно используется энергия, выделяющаяся за счет реакций между элементами, выдвигает целый ряд задач перед теорией горения.

Одной из таких задач является исследование процесса зажигания, используемого при СВС для инициирования реакций взаимодействия. Поскольку большинство применяемых систем трудновоспламеняемо, то такое изучение интересно для реализации технологических схем с применением метода СВС.

Исходные системы для осуществления СВС состоят, как правило, из двух компонентов — горючего (обычно металла, находящегося в конденсированном состоянии) и окислителя (неметалла, находящегося либо в конденсированном, либо в газообразном состоянии). Поэтому, кроме технологического назначения, исследование процессов зажигания таких систем представляет самостоятельный интерес для развития гетерогенной теории зажигания.

В настоящей работе излагаются результаты первого этапа экспериментального изучения процесса зажигания ряда систем с тугоплавкими продуктами реакции. Цель работы — отработка методики эксперимента и определение характеристик зажигания. Выяснение особенностей механизма протекания процесса, требующее более детальных теплофизических измерений, тщательных химических анализов и кинетических данных, предполагается провести на отдельных системах в ходе дальнейшей работы.

## Методика эксперимента

Зажигание осуществлялось потоком лучистой энергии. Установки лучистого нагрева различных типов широко используются для исследования процессов зажигания взрывчатых веществ, порохов и целлюлозных материалов [4—11]. Преимущество этих установок — возможность изменять плотность теплового потока в широких пределах, практически безинерционно дозировать воздействие, а также варьировать давление и состав среды, окружающей воспламеняемый объект.

В предлагаемой работе экспериментальная схема смонтирована с использованием промышленной установки радиационного нагрева «Уран» [12], в которой источником излучения служит ксеноновая лампа ДКСР-10 000. Излучатель имеет сплошной спектр в диапазоне волн 2000 — 18 000 Å и обеспечивает плотность теплового потока в круге фокального пятна диаметром 10 мм до  $150 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек}$  с распределением плотности не более 5%. Диаметр круга может быть значительно увеличен расфокусировкой.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Помещенный в бомбу 1 образец 2 зажигается лучистым потоком, подаваемым через кварцевое окно 3 и систему затворов 4, 5 от установки «Уран» (6). Инерционный (время срабатывания несколько десятых секунды) затвор 4 используется в качестве тепловой защиты малоинерционного (время срабатывания 0,007—0,01 сек) затвора 5 при выходе лампы на стационарный режим (время выхода не более 3 мин). Время экспозиции регулируется с помощью управляющего блока 7.

Предусмотрена возможность работы как в непрерывном, так и в импульсном режиме. Длительность импульса задается с точностью 0,01 сек. Минимальная длительность импульса 0,1 сек. Интенсивность падающего потока задается регулятором напряжения 8, контроль за его стабильностью осуществляется по силе тока и напряжению на лампе.

Измерение плотности теплового потока в опытах производилось адиабатным калориметром [13], приемным элементом которого является медный диск диаметром 10 мм и толщиной 35 мк с приваренным в центре константовым проводом диаметром 50 мк (медный провод приваривается к краю диска).

Рабочая поверхность диска покрывалась слоем сажи толщиной ~20 мк для максимального увеличения поглощающей способности [14]. Разогрев калориметра фиксировался шлейфом осциллографа 9.

Калибровка плотности теплового потока в фокальном изображении и адиабатного калориметра осуществлялась абсолютным водяным калориметром, построенным по известному принципу [15] и представляющим собой заэкранированную охлаждаемой диафрагмой цилиндрическую черненную полость

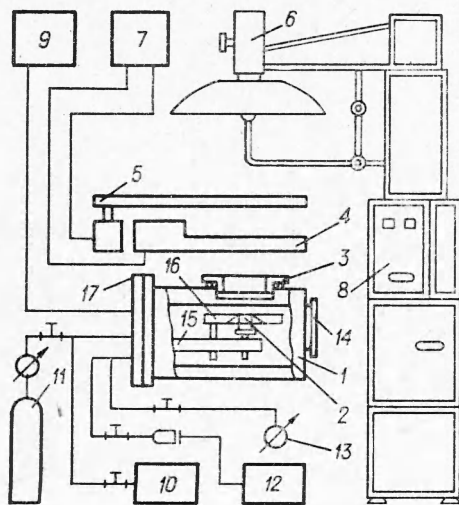


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

(выполнена из меди, толщина стенки 1 мм, диаметр 14 мм, высота 80 мм), охлаждаемую снаружи проточной дистиллированной водой. Плотность падающего потока определялась по повышению температуры охлаждаемой воды при постоянном ее расходе и заданном диаметре диафрагм. Точность измерения плотности теплового потока составляла 10%. Откачка воздуха из бомбы проводилась вакуум-насосом 10 с контролем по вакуумметру 12. Газ подавался из баллона 11 с контролем давления по образцовому манометру 13. Окно 14 предназначено для визуальных наблюдений и фоторегистрации.

При исследовании процесса зажигания системы горючее — газообразный окислитель в качестве окислителя использовался особо чистый азот с содержанием кислорода менее 0,003 вес. %. Для системы горючее — твердый окислитель в качестве окислителя использовался углерод и бор в виде полидисперсного порошка с размером частиц менее 50 мк. В качестве горючего брались металлы: цирконий, титан, ниобий и тантал в виде полидисперсного порошка с размером частиц менее 100 мк. Чистота исходных конденсированных компонентов горючего и окислителя была не менее 99,6 вес. %.

Для проведения опытов из порошков прессовались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 5 ÷ 10 мм до относительной плотности 0,54 (образцы из порошка ниобия, титана и циркония — 0,52). Для приготовления составов металл — твердый окислитель порошки предварительно смешивались в стехиометрическом отношении. Исследуемый образец устанавливается в держатель 15. Боковая поверхность образца теплоизолируется экраном 16. Экран и держатель крепятся к столу 17.

Временной ход температуры поверхности образца фиксируется вольфрам-рениевой термопарой (толщина 40—50 мк), прижатой или впрессованной в поверхность образца и подключенной к шлейфу осциллографа 9. Типичная осциллограмма приведена на рис. 2.

Время задержки зажигания определяется из осциллограммы по срыву температурной кривой с точностью не хуже 2%.

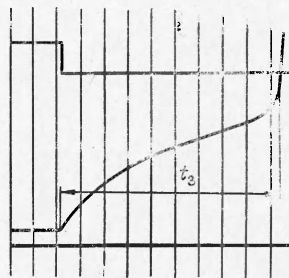


Рис. 2. Типичная осциллограмма:  $t_3$  — время задержки.

### Результаты эксперимента

Опыты по зажиганию металлов в азоте проводились при давлении 5 атм. Зависимость времени задержки  $t_3$  от плотности падающего теплового потока представлена на рис. 3. Результаты получены в интервале изменения плотности потока от 5 кал/см<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup> до 38 кал/см<sup>2</sup>·сек.

Характерной особенностью полученных зависимостей в отличие от аналогичных зависимостей, полученных для порохов [4—8] и целлюлозных материалов [9—11], являются весьма высокие значения времен задержек зажигания. При этом осуществить зажигание при плотностях теплового потока менее 5 кал/см<sup>2</sup>·сек<sup>-1</sup> вообще не удалось.

Опыты по зажиганию систем металл — твердый окислитель проводились в атмосфере аргона при давлении 1 атм в интервале изменения плотности потока от 11 до 43 кал/см<sup>2</sup>·сек. Зависимость времени задержки от плотности потока представлена на рис. 4.

Из рис. 3 и 4 видно, что самой трудновоспламеняемой является система металл — углерод. У этой же системы уменьшение  $t_3$  с ростом  $q$  выражено наиболее резко.

Следует отметить, что для всех изученных систем график зависимости  $t_3(b)$  спрямляется в логарифмических координатах.

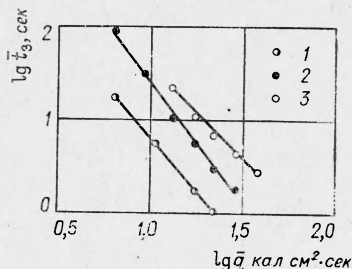


Рис. 3. Зависимость времени задержки  $t_3$  от плотности падающего потока  $q$  для систем:

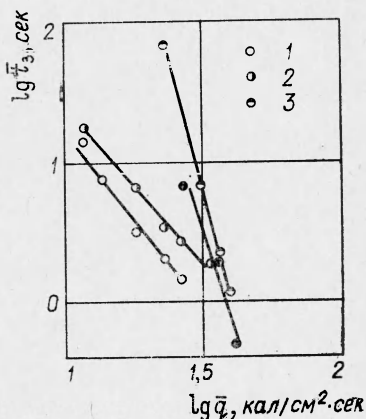
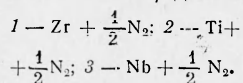


Рис. 4. Зависимость времени задержки  $t_3$  от плотности падающего потока  $q$  для систем: 1 —  $Nb+B$ ; 2 —  $Ta+B$ ; 3 —  $Zr+C$ ; 4 —  $Ti+C$ .

тах. В связи с этим все экспериментальные данные хорошо описываются степенным законом

$$t_3 = a q^{-m}$$

Численные значения констант  $a$  и  $m$ , а также диапазон плотностей теплового потока для каждого вещества приведены в таблице.

Используя полученные данные, интересно провести сопоставление энергии зажигания<sup>1</sup> (количество тепла, поступившее от источника к моменту зажигания) исследовавшихся систем и различных веществ других классов, исследовавшихся ранее (рис. 5). Из рисунка видно, что

энергия зажигания систем с тугоплавкими продуктами реакции значительно (на 1—2 порядка) выше, чем энергия зажигания других систем (пироксилина, баллистических и смесевых порохов целлюлозных материалов).

При таком сопоставлении следует иметь в виду, что различные авторы по-разному определяют энергию зажигания.

1. Теоретически рассматривается (либо экспериментально осуществляется) непрерывный подвод энергии к поверхности зажигаемого об-

Система	$a$	$m$	$\Delta q$ , кал/см <sup>2</sup> ·сек
$Zr + \frac{1}{2}N_2$	$1,23 \cdot 10^3$	2,28	5—22
$Ti + \frac{1}{2}N_2$	$1,55 \cdot 10^4$	2,78	6—28
$Nb + \frac{1}{2}N_2$	$2,75 \cdot 10^4$	1,91	10—38
$Nb+B$	$5,31 \cdot 10^4$	2,50	11—26
$Ta+B$	$4,17 \cdot 10^4$	2,22	11—33
$Zr+C$	$5,25 \cdot 10^9$	6,15	27—43
$Ti+C$	$7,94 \cdot 10^{11}$	7,4	22—38

<sup>1</sup> При определении энергии зажигания учитывался падающий поток, так как точные значения коэффициентов поглощения для исследовавшихся систем неизвестны. Однако оценки показывают, что величины этих коэффициентов порядка 0,7—1, в связи с чем поправка на степень черноты при данном сопоставлении не имеет решающего значения.

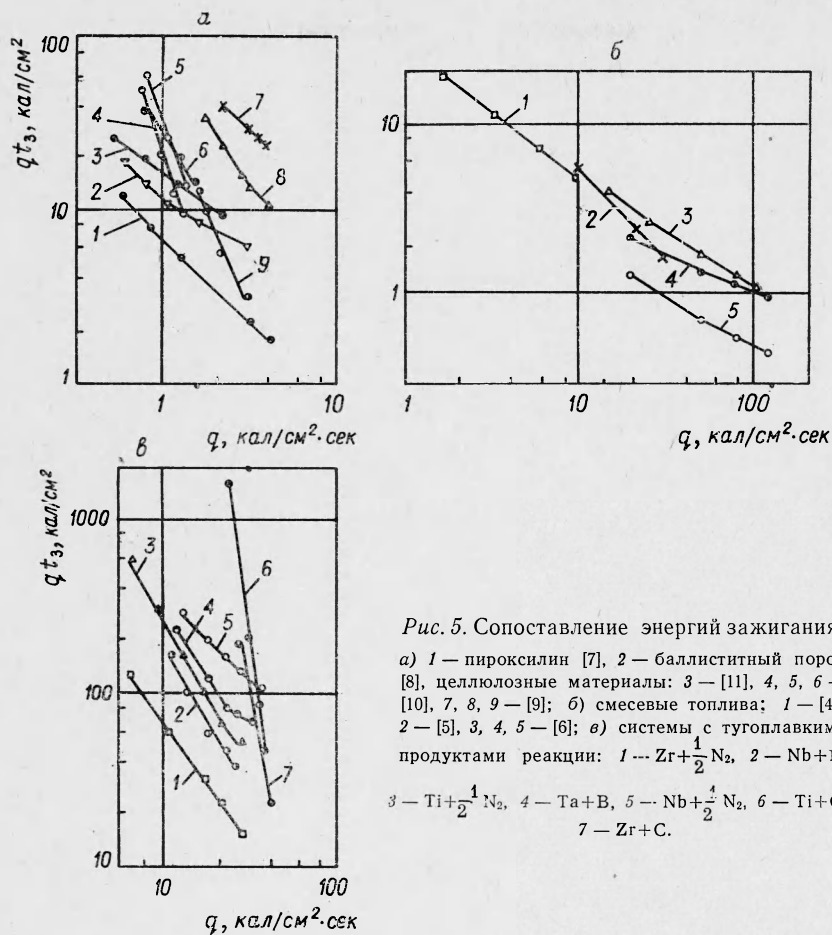


Рис. 5. Сопоставление энергий зажигания:  
 а) 1 — пироксилин [7], 2 — баллиститный порох [8], целлюлозные материалы: 3 — [11], 4, 5, 6 — [10], 7, 8, 9 — [9]; б) смеси топлива: 1 — [4], 2 — [5], 3, 4, 5 — [6]; в) системы с тугоплавкими продуктами реакции: 1 —  $Zr + \frac{1}{2}N_2$ , 2 —  $Nb + V$ , 3 —  $Ti + \frac{1}{2}N_2$ , 4 —  $Ta + V$ , 5 —  $Nb + \frac{1}{2}N_2$ , 6 —  $Ti + C$ , 7 —  $Zr + C$ .

разца. Энергией зажигания, отнесенной к единице поверхности, считается величина  $Q = \int_0^{t_3} q_s(t) dt$ , где  $q_s(t)$  — плотность потока тепла через поверхность. Если  $q_s = \text{const}$ , то  $Q = q_s t_3$  (см., например, работы [4, 9, 11]).

2. Рассматривается импульсный режим воздействия на вещество. Источник действует в течение некоторого времени  $t_0 < t$ . Варьируя временем экспозиции  $t_0$  находят условия, при которых вещество воспламеняется (в этом случае время задержки зажигания больше  $t_0$  и больше  $t_3$  при непрерывном действии источника). Поскольку в этом случае ищут критические условия зажигания, то соответствующая энергетическая характеристика называется критической энергией зажигания (см. работы [5, 6]).

3. Осуществляется импульсный режим, но отключение источника производится в момент вспышки. Результаты, полученные в этом случае, позволяют обсудить вопрос об области параметров, в которой происходит переход зажигания к устойчивому горению [7, 8].

Как показано в [16], при зажигании постоянным потоком результаты, полученные в импульсном и непрерывном режимах, практически совпадают.

Очевидно, что импульсный режим с отключением источника по моменту вспышки в той области параметров, в которой осуществляется устойчивое горение, должен давать значение энергии зажигания, совпадающее с полученным при непрерывном воздействии. Поскольку теоретически близость времен задержек и энергий зажигания в непрерывном и импульсном режимах показана на гомогенной тепловой модели с простой кинетикой, представлялось интересным проверить этот вывод на одной из изучавшихся систем, скорость реакции для которых, по всей видимости, существенно лимитируется нарастающей пленкой образующегося в ходе процесса тугоплавкого продукта.

Эксперимент по нахождению критической продолжительности импульса был проделан на системе  $Ti + \frac{1}{2}N_2$ . Оказалось, что при  $q = 21,9 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек}$  критическая продолжительность импульса  $t_{кр} = 2,9 \text{ сек}$ . При этой плотности потока в непрерывном режиме  $t_{кр} = 3,17 \text{ сек}$ . Таким образом,  $t_3$  от  $t_{кр}$  отличается на 9%.

В связи с вышеизложенным можно считать, что при сопоставлении, проведенном на рис. 5, можно с точностью не хуже точности эксперимента сравнивать данные, полученные в импульсном и непрерывных режимах.

Кроме количественных экспериментов были проведены качественные опыты на целом ряде систем ( $Hf + C$ ,  $Ti + S$ ,  $Mo + 2S$ ,  $Ti + Si$ ,  $Zr + Si$ ,  $Mo + B$ ,  $Hf + B$ ,  $Hf + 2B$ ,  $Zr + B$ ,  $Zr + 2B$ ,  $Ti + B$ ,  $2Ti + 5B$ ,  $Nb + 2B$ ,  $3Nb + 4B$ ,  $Ta + 2B$ ,  $2Ta + B$ ,  $3Ta + B$ ,  $3Ta + 4B$ ). Все эти системы воспламенялись при  $q \approx 40-60 \text{ кал/см}^2 \cdot \text{сек}$ . Время задержки в этих опытах не фиксировалось.

Авторы приносят искреннюю благодарность А. Г. Мержанову и И. П. Боровинской за постоянный интерес к работе и ценные советы, а также выражают свою признательность А. П. Платонову за разработку блока управления.

Поступила в редакцию  
17/V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свидет. № 255 221, 1967.
2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений. Отчет ФИХФ АН СССР. Черноголовка, 1970.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, № 2.
4. Бир, Райан. Ракетная техника и космонавтика, 1965, 5.
5. S. H. Jpani, L. McCulley, H. Wise. Combustion and Flame, 1969, 3, 5.
6. W. A. Rosser, N. Fichman, H. Wise. AI AA I, 1966, 4, 9.
7. В. Ф. Михеев, С. С. Хлевной. ФГВ, 1970, 6, 2.
8. В. Ф. Михеев, А. А. Ковальский, С. С. Хлевной. ФГВ, 1968, 4, 1.
9. D. L. Simms. Combustion and Flame, 1961, 5, 4.
10. D. I. Lamson, D. L. Simms, Brit. I. Appl. Phys., 1952, 9, 12.
11. W. H. Andersen. Comb. Science and Techn., 1970, 2.
12. Г. Г. Лопатина, В. П. Сасоров и др. Оптические печи. М., «Металлургия», 1969.
13. О. А. Геращенко, В. Г. Федоров. Тепловые и температурные измерения. Киев, «Наукова думка», 1965.
14. С. С. Хлевной, В. Ф. Михеев. ФГВ, 1968, 4, 4.
15. P. E. Glaser. Rev. Sci. Instr., 1957, 28, 12.
16. A. G. Merzhanow and A. E. Averson. Combustion and Flame, 1971, 16.