

где  $k_{10} \simeq (4 \div 5) \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/с согласно [6]. Величины  $k_4$  и  $k_{10}$  хорошо согласуются с полученными в данной работе коэффициентами рекомбинации.

Поступила в редакцию  
10/VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. F. Calcote. 9-th Symp. (Internat.) on Combustion, 1962, p. 622.
2. В. М. Захарова, Ю. М. Каган и др. ЖТФ, 1960, XXX, 4, 442.
3. В. И. Твердохлебов. Докт. дис. М., 1967.
4. А. С. Соколик, Е. С. Семенов. ЖФХ, 1964, XXXVIII, 7, 1784.
5. Д. Бейтс, А. Далгарно. Атомные и молекулярные процессы. М., Мир, 1964.
6. M. A. Biondi, T. R. Connor, C. S. Weller. 10-th Symp. (Internat.) on Combustion, 1964, p. 579.

### О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ГОРЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В ВОДОРОДЕ ПРИ ДАВЛЕНИИ НИЖЕ АТМОСФЕРНОГО

*Э. В. Агабабян, С. Л. Харагян, А. Г. Мержанов*  
(Ереван)

Исследование механизма горения пористых металлических образцов в газообразной среде имеет важное значение как для развития теории фильтрационного горения [1], так и для разработки эффективной технологии получения тугоплавких неорганических соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2].

Среди большого класса систем переходный металл — неметалл особый интерес представляют гидриды переходных металлов, синтез которых в режиме горения происходит в условиях сильной диссоциации продуктов, в результате чего, как отмечено в [3, 4], во фронте горения образуются несильно прогидрированные продукты, а образование стехиометрических гидридов (например, дигидридов титана и циркония) происходит при остывании сгоревшего образца из-за смещения термодинамического равновесия. Такой характер протекания процесса приводит к необходимости изучения термодинамического равновесия в системах переходный металл — водород применительно к условиям горения. В работе [5] на примере системы Ti — H<sub>2</sub> показана плодотворность такого подхода для установления истинной природы недогорания и для расчета основных характеристик горения.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по термодинамическому равновесию и горению в системе Zr — H<sub>2</sub> при давлениях водорода ниже атмосферного и на основании сопоставления полученных результатов сделаны определенные выводы о механизме горения.

Эксперименты проводились на порошках циркония различных марок (М-43 и М-41) и фракций ( $d \sim 50, 100, 150, 250, 630$  мкм) в диапазоне давлений водорода 50—600 торр. Методика эксперимента основана на регистрации изменения давления водорода в системе постоянного объема и подробно описана в [5].

#### Результаты эксперимента

Равновесие в системе Zr — H<sub>2</sub>. Зависимость равновесного состава от температуры изучалась в температурном интервале 0—1000°С, в изобарных условиях ( $p_{H_2} = 50, 100, 200, 400, 600$  торр). Изобарные кривые,

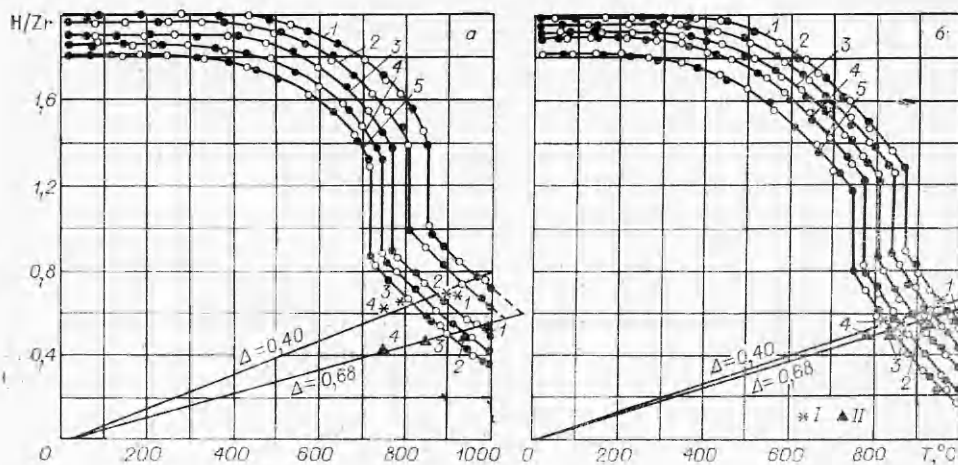


Рис. 1. Равновесные кривые состав — температура в системе цирконий (М-43 (а), М-41 (б)) — водород.  
 РН<sub>2</sub>, торр: 1 — 600, 2 — 400, 3 — 200, 4 — 100, 5 — 50. Сопоставление результатов по горению (T<sub>г</sub> и x<sub>г</sub>) с равновесными данными: I — Δ=0,4; II — Δ=0,68.

представленные на рис. 1, получены при многократном нагревании и охлаждении (выделении или поглощении водорода) образца. Хорошее совпадение точек при прямом и обратном ходе нагрева свидетельствует о достижении равновесия в указанной системе. Равновесный состав ( $x$  — H/Zr) определялся по количеству поглощенного (выделенного) водорода по формуле

$$x = M\Delta p V\mu / mT_k R,$$

где  $m$  — навеска металла;  $M$  — его молекулярная масса;  $\mu$  — молекулярная масса газа;  $V$  — объем системы;  $T_k$  — температура газа (комнатная);  $\Delta p$  — изменение давления газа в системе вследствие его поглощения или выделения;  $R$  — газовая постоянная.

На изобарных кривых равновесия (см. рис. 1) видны, в соответствии с фазовой диаграммой состояния Zr — H<sub>2</sub> [6], однофазные области  $\delta$ -гидридной фазы (низкотемпературная область),  $\beta$ -твердого раствора водорода в Zr (высокотемпературная область) и изотермический скачок состава, который представляет  $\delta \leftrightarrow \beta$ -фазовое превращение. Температура  $T_*$ , при которой происходит указанное фазовое превращение, как видно из рис. 1, с понижением давления смещается в сторону низких температур. Однако в отличие от ранее изученной системы Ti — H<sub>2</sub> [5]  $T_*$  здесь близка к температуре  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -полиморфного превращения в чистом цирконии (в случае Ti — H<sub>2</sub> она примерно на 250° ниже температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения в чистом титане). С другой стороны, понижение давления и повышение температуры приводят к расширению области гомогенности  $\delta$ -фазы (нижняя граница области гомогенности доходит до  $x = 1, 2$ ) и понижению растворимости водорода в  $\beta$ -Zr.

Отметим, что, как и для системы Ti — H<sub>2</sub>, здесь тоже наблюдается заметное отличие указанных изобар от литературных данных [6]. С другой стороны, замечено значительное расхождение в равновесных изобарах  $x = f(T)$  для различных марок циркония, используемых в данной работе, чем и была обусловлена необходимость снятия равновесных изобар для обеих марок Zr. Действительно, как видно из рис. 1, а, б, во всем исследованном диапазоне температур и давлений, цирконий марки М-43 богаче водородом, чем М-41, т. е. фактически наблюдается заметное отличие в стабильности гидридных фаз и твердых растворов. При прочих равных условиях содержание водорода в цирконии обеих марок может отли-

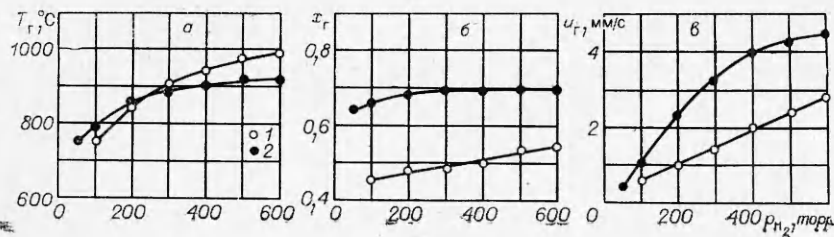


Рис. 2. Зависимость температуры горения (а), глубины гидрирования в волне (б) и скорости горения (в) от давления.  
1 —  $\Delta=0,4$ ; 2 —  $\Delta=0,68$ .

часть от 5 до 30%, а температура фазового перехода — на 10—30°. Такого порядка расхождения наблюдаются и с литературными данными. Данное обстоятельство, по-видимому, связано с различной чистотой используемых марок циркония и различным микропримесным составом.

Из изложенного можно сделать вывод, что для каждой марки металла имеется собственная равновесная изобара с водородом и, следовательно, для расчета характеристик горения надо пользоваться изобарой той марки металла, которая и применяется в опытах по горению.

**Горение циркония в водороде.** В экспериментах по горению использовались цилиндрические таблетки, полученные прессованием циркониевого порошка. Диаметр таблетки 10 мм, высота — 10—14 мм, относительная плотность варьировалась в пределах  $\Delta = 0,4—0,7$  (пористость соответственно составляла 0,6—0,3). Горение циркониевой таблетки в водороде изучалось при тех же давлениях, что и равновесие. Следует отметить, что закономерности горения циркония в водороде можно было изучать на одной и той же таблетке, так как при нагреве в вакууме ( $10^{-4}$  торр) до 1000°C происходит практически полная дегазация прореагировавшего образца, и, таким образом, мы имеем дело с цирконием, лишенным водорода. На образце, подвергнутом вакуумной термообработке, скорость горения  $u_r$  почти вдвое превышала значение  $u_r$  исходного образца, а температура и глубина гидрирования во фронте практически не изменялись. При повторной термообработке  $u_r$  совпадала со значением скорости, полученным на образце, прошедшем первую термообработку. Все представленные данные по скорости горения относятся к термообработанным образцам циркония.

На рис. 2 приведены зависимости максимальной температуры  $T_r$  и глубины гидрирования во фронте горения  $x_r$ , а также скорости горения от давления водорода для двух значений плотности таблетки (Zr М-43,  $d \sim 250$  мкм). Эти величины измерялись в одном эксперименте манометрическим ( $x_r$ ,  $u_r$ ) и термодинамическим ( $T_r$ ) методами, описанными в [5]. Как видно из рис. 2, понижение давления водорода приводит к уменьшению значений всех параметров горения, причем для более плотных образцов эти зависимости проявляются сильнее. При  $p_{H_2} \leq 50$  торр таблетка не зажигается и не горит даже при  $\Delta = 0,4$ : наступает предел горения циркония по давлению водорода. Точное значение предела зависит от относительной плотности таблетки, марки и дисперсности порошка и колеблется в диапазоне 30—70 торр. Вблизи предела горения замечен пульсирующий фронт горения. При увеличении плотности образца, при прочих равных условиях, наблюдается довольно сильное уменьшение скорости горения и глубины гидрирования во фронте. Известно, что при горении циркония при повышенных давлениях водорода глубина гидрирования не зависит от плотности образца [3, 4]. Таким образом, понижение давления водорода приводит к качественно иной зависимости  $x_r$  от плотности, что, по-видимому, связано с изменением механизма распространения

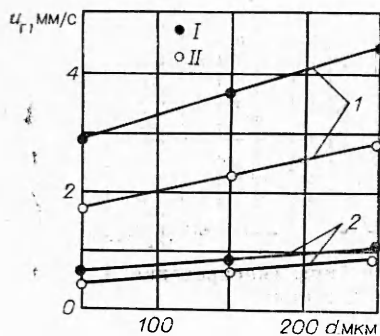


Рис. 3. Зависимость скорости горения от размера частиц циркония М-43.  
 I —  $p_{H_2} = 600$  торр, II —  $p_{H_2} = 100$  торр, I —  $\Delta = 0,4$ ;  
 II —  $\Delta = 0,68$ .

волны синтеза. С этой точки зрения интересна зависимость скорости горения от дисперсности циркониевого порошка. Как видно из рис. 3, с ростом  $d$  скорость горения растет во всем диапазоне изменений относительной плотности образца и давления водорода (для размеров 250 мкм), между тем как при высоких давлениях ( $p_{H_2} > 1$  атм) она постоянна [3].

### Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные позволяют высказать определенные соображения о механизме горения Zr в  $H_2$  при давлениях ниже атмосферного. Из экспериментальных данных следует, что диапазон изменения  $T_r$  и  $x_r$  соответствует существованию  $\beta$ -твердого раствора водорода в цирконии и, следовательно, за распространение волны синтеза здесь, как и в случае системы Ti —  $H_2$  [5], ответственно растворение водорода в  $\beta$ -модификации металла.

Как отмечалось в [5], для выяснения вопроса об установлении термодинамического равновесия непосредственно во фронте горения необходимо сопоставить экспериментальные данные по горению ( $T_r$ ,  $x_r$ ) с данными по термодинамическому равновесию, полученными при одной и той же изобаре.

На рис. 1 приведены экспериментальные точки ( $T_r$ ,  $x_r$ ), нумерация которых соответствует нумерации изобарных равновесных кривых. Как видно, эти точки ложатся значительно ниже кривых (особенно для циркония М-43). Для объяснения несоответствия характеристик горения ( $T_r$ ,  $x_r$ ) с равновесными данными можно выдвинуть два предположения:

1) давление во фронте горения равно внешнему давлению. Равновесие во фронте не устанавливается и низкая степень превращения обусловлена кинетическими затруднениями;

2) термодинамическое равновесие во фронте горения устанавливается, однако давление газа в волне меньше внешнего давления. В этом случае через экспериментальную точку ( $T_r$ ,  $x_r$ ) можно провести равновесную изобару (назовем ее условной), отличную от той, при которой изучалось горение (основной изобары).

В рамках первого предположения не находят объяснения такие экспериментальные результаты, как зависимость скорости горения от размера частицы металла, глубины гидрирования от плотности образца. Указанные зависимости легко объяснить с учетом второго предположения, из которого следует, что во фронте горения циркония в водороде устанавливается некое эффективное давление, которое значительно ниже внешнего. Наличие такого перепада ( $\delta p$ ) говорит о том, что фильтрация водорода по порам образца в данном случае происходит не так уж быстро и может стать лимитирующей стадией распространения волны горения.

В пользу такого предположения говорят и результаты экспериментов, полученные при горении порошка металла в кварцевом стакане (при свободной засыпке). Как видно из рис. 4, скорость процесса монотонно уменьшается и нет четкого перехода от стадии горения к догоранию как

это наблюдается при сжигании циркониевой таблетки. Перепад давления здесь все время растет, что и отличает процесс горения в стакане от горения таблетки, где устанавливается некий эффективный перепад (вследствие того, что газ подводится к зоне горения и с боковых сторон таблетки), обуславливающий «квазистационарное» распространение волны горения.

Связь адиабатической температуры горения с глубиной превращения с учетом наличия газа в порах выражается формулой

$$\Delta \int_{T_0}^{T_r} c_p(x, T) dT + (1 - \Delta) \frac{\rho_{H_2}}{\rho_{ZrH_x}} c_{p_{H_2}} (T_r - T_0) = Q \Delta x_r, \quad (1)$$

где  $c_p(x, T)$  — зависимость теплоемкости твердого раствора водорода в  $\beta$ -цирконии от степени насыщения и температуры;  $c_{p_{H_2}}$  — теплоемкость водорода;  $\rho_{H_2}$  — плотность водорода;  $\rho_{ZrH_x}$  — плотность твердого раствора;  $Q$  — тепловой эффект растворения (в расчете на  $ZrH_1$ ). Вкладом второго члена в левой части можно пренебречь (величина его  $\sim 10^{-1}$  ккал/моль) по сравнению с первым (величина 10 ккал/моль).

Вид функции  $c_p = c_p(x, T)$  для  $\beta$ -твердого раствора неизвестен, однако, судя по литературным данным для чистого  $\beta$ -Zr [7] и  $ZrH_x$ , где  $x > 1,33$  [8], теплоемкость практически не зависит от температуры при  $T > 600^\circ C$ . Это позволяет утверждать, что в области  $T_r = 750 \div 1000^\circ C$  влиянием температуры на теплоемкость продукта горения можно пренебречь и принимать во внимание только зависимость ее от состава. Из рис. 1 видно, что для каждой фиксированной плотности образца значения  $x_r$  при  $p = \text{var}$  (следовательно, и при  $T_r = \text{var}$ ) достаточно близки. Существенно зависит  $x_r$  лишь от плотности образца (см. рис. 2), что, как указывалось, связано с фильтрационными затруднениями, возникающими при распространении волны горения.

С учетом указанных выше допущений для фиксированной плотности образца из (1) получаем

$$c_p(x_r)(T_r - T_0) = Q x_r, \quad (2)$$

что представляет прямую линию в координатах  $x_r - T_r$  (прямая адиабатического разогрева), угловой коэффициент которой дает эффективное значение  $c_p$  для данной плотности образца (которой соответствует некоторая средняя глубина превращения). Следовательно, определяя  $c_p$  при различных значениях плотности образца, можно построить зависимость

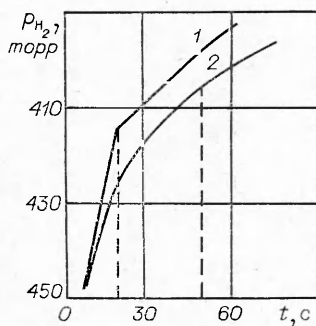


Рис. 4. Кривые поглощения водорода цирконием (М-43,  $d \sim 50$  мкм).

1 — горение прессованной таблетки; 2 — горение в кварцевом стакане.

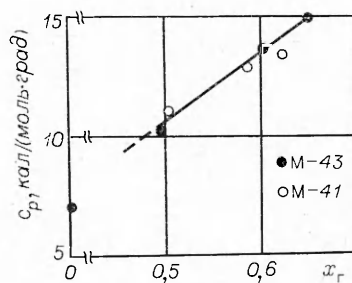


Рис. 5. Зависимость теплоемкости от глубины превращения.

| $p_{H_2}$ ,<br>торр | Эксперимент            |       |                |                 |       |                | Расчет          |       |                |                 |       |                |                 |       |                |                 |       |                |
|---------------------|------------------------|-------|----------------|-----------------|-------|----------------|-----------------|-------|----------------|-----------------|-------|----------------|-----------------|-------|----------------|-----------------|-------|----------------|
|                     | $\Delta=0,40$          |       |                | $\Delta=0,55$   |       |                | $\Delta=0,68$   |       |                | $\Delta=0,40$   |       |                | $\Delta=0,55$   |       |                | $\Delta=0,68$   |       |                |
|                     | $T_r, ^\circ C$        | $x_r$ | $\delta p/p_0$ | $T_r, ^\circ C$ | $x_r$ | $\delta p/p_0$ | $T_r, ^\circ C$ | $x_r$ | $\delta p/p_0$ | $T_r, ^\circ C$ | $x_r$ | $\delta p/p_0$ | $T_r, ^\circ C$ | $x_r$ | $\delta p/p_0$ | $T_r, ^\circ C$ | $x_r$ | $\delta p/p_0$ |
|                     | M-41, $d \sim 630$ мкм |       |                |                 |       |                |                 |       |                |                 |       |                |                 |       |                |                 |       |                |
| 600                 | 950                    | 0,68  | 0,62           | 980             | 0,57  | 0              | 970             | 0,62  | 0              | 975             | 0,60  | 0              | 975             | 0,60  | 0              | 975             | 0,60  | 0              |
| 400                 | 920                    | 0,55  | 0,57           | 915             | 0,58  | 0,25           | 945             | 0,60  | 0,25           | 950             | 0,58  | 0,25           | 945             | 0,60  | 0,25           | 950             | 0,58  | 0,25           |
| 200                 | 850                    | 0,57  | 0,55           | 845             | 0,52  | 0,40           | 900             | 0,57  | 0,40           | 915             | 0,56  | 0,45           | 915             | 0,56  | 0,45           | 915             | 0,56  | 0,50           |
| 100                 | 820                    | 0,58  | 0,54           | 790             | 0,52  | 0,50           | 855             | 0,57  | 0,50           | 855             | 0,53  | 0,60           | 855             | 0,53  | 0,60           | 855             | 0,53  | 0,70           |
|                     | M-43, $d \sim 250$ мкм |       |                |                 |       |                |                 |       |                |                 |       |                |                 |       |                |                 |       |                |
| 600                 | 920                    | 0,68  | 0,60           | 990             | 0,54  | 0,40           | 1040            | 0,67  | 0,45           | 1055            | 0,62  | 0,45           | 1055            | 0,62  | 0,45           | 1055            | 0,62  | 0,50           |
| 400                 | 900                    | 0,70  | 0,58           | 940             | 0,50  | 0,40           | 1000            | 0,64  | 0,60           | 1030            | 0,58  | 0,60           | 1030            | 0,58  | 0,60           | 1030            | 0,58  | 0,70           |
| 200                 | 830                    | 0,68  | 0,58           | 845             | 0,48  | 0,50           | 935             | 0,60  | 0,75           | 960             | 0,55  | 0,75           | 960             | 0,55  | 0,75           | 960             | 0,55  | 0,80           |
| 100                 | 790                    | 0,66  | 0,50           | 750             | 0,45  | 0,60           | 900             | 0,57  | 0,85           | 925             | 0,53  | 0,85           | 925             | 0,53  | 0,85           | 925             | 0,53  | 0,85           |

$c_p$  от глубины гидрирования в условиях горения ( $T = 750 \div 1000^\circ C$ ). На рис. 5 приведена зависимость удельной теплоемкости продукта горения от глубины превращения. Видно, что  $c_p$  монотонно падает с уменьшением  $x_r$  и в пределе стремится к теплоемкости чистого  $\beta$ -Zr. Именно наличием достаточно сильной зависимости  $c_p$  от  $x_r$  можно, согласно (2), объяснить, почему большей глубине гидрирования (см. рис. 2,б) соответствует меньшее значение  $T_r$  при изменении плотности образца (см. рис. 2,а).

Горение циркония в водороде происходит в адиабатических условиях, что дает возможность рассчитать температуру и глубину превращения во фронте горения, соответствующие термодинамическому равновесию (относительно внешнего давления). Расчетные значения  $T_r$  и  $x_r$  определялись графическим решением системы уравнений: адиабатического разогрева ( $T_r = T_0 + Q/c_p \cdot x_r$ ) и термодинамического равновесия  $x = f(T)$  (см. рис. 1), как это сделано в [5] для системы Ti — H<sub>2</sub>. В таблице приведены расчетные и экспериментальные величины  $T_r$  и  $x_r$  для каждой изобары. Разность между расчетными и экспериментальными величинами растет как с уменьшением давления газа (изобарного значения), так и с увеличением плотности образца. Для более крупных частиц циркония ( $d \sim 630$  мкм) эта разность значительно меньше, а при давлении водорода  $p_{H_2} = 600$  торр она практически отсутствует.

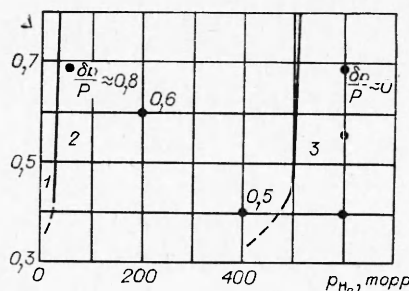
Наличие расчетных (с учетом равновесия относительно внешнего давления водорода) и экспериментальных значений  $T_r$  и  $x_r$  позволяет оценить относительный перепад давления между внешней средой и фронтом горения ( $\delta p/p_0$ ). Эти данные также приведены в таблице.

Экспериментальные результаты и сопоставление их с расчетными данными приведены на рис. 6 в координатах  $\Delta - p_{H_2}$  (цирконий M-41,  $d \sim 630$  мкм). Здесь можно различить три области взаимодействия циркония с водородом в режиме горения:

I — низкие давления и большие



Рис. 6. Диаграмма, иллюстрирующая различные режимы горения в зависимости от давления водорода и плотности образца.



плотности образца; горение не происходит;

2 — здесь горение происходит, однако давление газа во фронте горения значительно меньше внешнего:  $p_k < p_0$ ;

3 — высокие давления и низкие плотности образца; в этой области наблюдается стационарное горение циркониевой таблетки в водороде. Давление в зоне горения ( $p_k$ ) практически совпадает с внешним давлением  $p_0$  ( $p_k \approx p_0$ ).

Теоретического анализа закономерностей горения пористых образцов металлов при наличии сильной диссоциации продуктов в зоне горения до настоящего времени не сделано, однако, аналогично работе [1], где такой анализ проводился без учета диссоциации продукта, область 3 на диаграмме соответствует кинетическому режиму горения, а область 2 — фильтрационному. В пользу реализации фильтрационного режима горения циркония в водороде при пониженных давлениях свидетельствуют следующие экспериментальные факты: увеличение относительного перепада давления водорода как при понижении давления, так и при увеличении плотности таблетки; увеличение скорости горения с ростом размера частиц циркония; уменьшение скорости распространения фронта во времени при горении в стакане (спутный поток водорода).

Как видно из диаграммы (см. рис. 6), путем увеличения давления водорода и уменьшения плотности таблетки можно перейти в кинетический режим горения, где (см. таблицу) не возникает перепад давления между внешней средой и фронтом горения.

Таким образом, на примере горения циркония в водороде исследованы закономерности фильтрационного горения при пониженных давлениях водорода. Показано наличие различных режимов горения и переход от одного режима к другому в зависимости от параметров процесса. Впервые в системе металл — водород найден фильтрационный режим горения. Для детального понимания механизма распространения волны горения в таких системах необходимы теоретические исследования процесса горения с учетом сильной диссоциации продуктов в волне.

Поступила в редакцию  
3/Х 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, 215, 3, 612.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
3. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсесян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3, 675.
4. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсесян, И. П. Боровинская. — В сб.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черногловка, 1977; ФГВ, 1977, 13, 6, 943.
5. Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян и др. ФГВ, 1975, 15, 4, 3.
6. Гидриды металлов. Под ред. В. Мюллера и др. М., Атомиздат, 1973.
7. Ю. М. Григорьев. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
8. R. L. Vesck. Amer. Soc. Metals, Trans. Quart., 1962, 55, 556.