

Рис. 4. Картина линий тока при взаимодействии пожара с ветром постоянной интенсивности.

а) $\Lambda_1=0,9$, слом колонки при $\xi_*=0,25$, $E=12$; б) $\Lambda_1=0,5$, слом колонки нет.

шение Λ_1 и E) способствуют формированию колонки. При этом для достаточно мощных пожаров становится возможным «взрывной» механизм распространения, связанный с опережающим забросом горящих элементов и образованием локальных очагов перед основным фронтом [3, 4].

Поступила в редакцию
8/II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов. ФГВ, 1978, 14, 3.
2. Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов. ФГВ, 1977, 13, 5.
3. K. Davis, G. Вугат, W. Krumm. Forest Fire: Control and Use. Mc. Grow-Hill. N. Y.—Toronto. London, 1959.
4. Возникновение лесных пожаров. Сборник. М., «Наука», 1964.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ТАНТАЛА С УГЛЕРОДОМ

В. М. Шкиро, Г. А. Нерсисян, И. П. Боровинская
(Черноголовка)

Экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей горения металлов с неметаллами представляет большой интерес в связи с развитием работ по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу тугоплавких соединений [1], имеющих большое практическое значение.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению закономерностей горения порошкообразных смесей тантала с углеродом. Система тантал — углерод относится к классу «безгазовых» систем [2], горящих по твердофазному механизму (рассчитанные адиабатические температуры горения этой системы ниже температур плавления исходных реагентов и конечных продуктов [3]). При горении системы наблюдаются режимы так называемого автоколебательного горения, предсказанного теоретически [4] и осуществленного экспериментально на системах: Nb+2C, Ta+C, Ta+2C, Mo+C, Hf+C, Hf+2C, Ti+C [5—7]. В процессе возможно протекание двух последовательных реак-

ций с образованием монокарбида TaC и полукарбида Ta₂C [8—10]. Продукты горения тантала с углеродом — карбиды тантала — обладают одними из самых высоких температур плавления (TaC — 4270 К, Ta₂C — 3770 К) и находят применение в твердосплавной промышленности и при создании жаростойких конструкционных материалов.

В работе исследовалось влияние давления инертного газа $p_{\text{иг}}$, диаметра d и относительной плотности $\rho_{\text{обр}}/\rho_{\text{max}}$ исходных образцов, размеров частиц тантала r , начальной температуры и других факторов на скорость и режим горения, а также на глубину превращения исходных реагентов в конечные продукты (степень недогорания ϵ). Особое внимание уделено изучению влияния параметров процесса на режим автоколебательного горения (частоту колебаний, толщину слоев-чешуек, образовавшихся вследствие автоколебаний).

Для приготовления смесей использовался порошок тантала с массовым содержанием основного металла не менее 99,3% и технический углерод (ламповая сажа марки ПМ-15ТС). Эксперименты проводились на цилиндрических образцах, спрессованных до относительных плотностей 0,3—0,7, диаметр образцов менялся от 8 до 20 мм. В основных опытах использовался порошок тантала с размером частиц ~ 2 мкм, сажа $\sim 0,1$ мкм. Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления [11] в атмосфере инертного газа — аргона, давление которого менялось от 0,1 до 100 атм. Максимальная температура горения измерялась путем разбавления исходной смеси конечным продуктом или нагревом образца потоком горячего аргона. Продукты горения исследовались с помощью химического и рентгенофазового анализа, частота колебаний ν определялась по фоторегистрограммам, толщина чешуек h ,

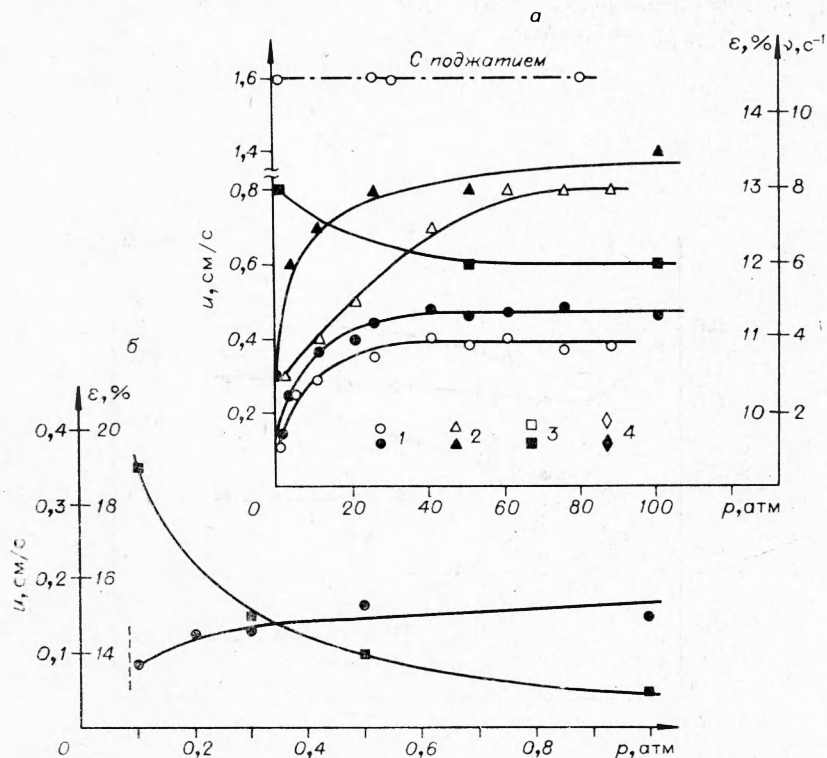


Рис. 1. Влияние давления инертного газа на характеристики автоколебательного горения; $d=1,5$ см, $\rho_{\text{Ta+C}} = \rho_{2\text{Ta+C}} = 5,37$ г/см³.

а) $p \geq 1$ атм (2Ta+C, Ta+C); б) $p \leq 1$ атм (Ta+C). Здесь и далее: 1 — u , 2 — ν , 3 — ϵ , 4 — h ; светлые точки относятся к системе 2Ta+C, зачерненные — к Ta+C; штриховые линии соответствуют пределу горения.

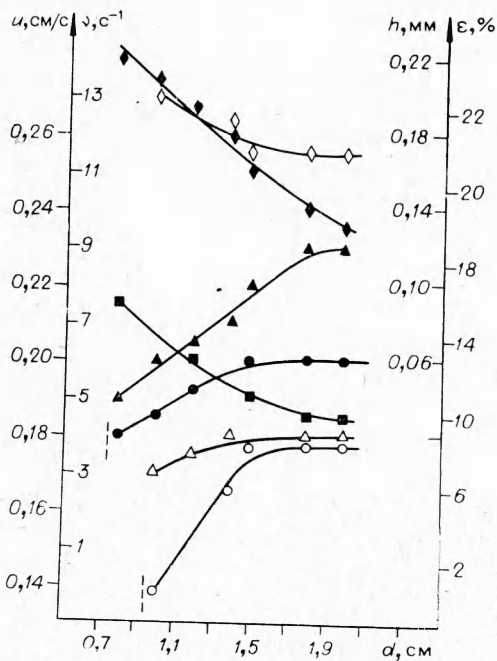


Рис. 2. Зависимость характеристик автоколебательного горения от диаметра образцов; $p=2,25$ атм, $\rho_{Ta+C}=5,8$ г/см³, $\rho_{2Ta+C}=7,1$ г/см³.

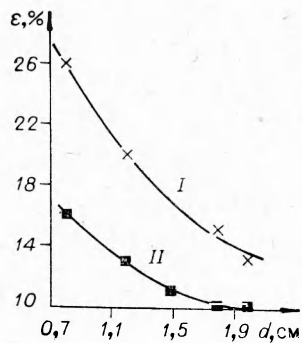


Рис. 3. Влияние способа охлаждения образцов на зависимость величины недогорания от изменения диаметра образцов Ta+C; $\rho=5,8$ г/см³, $p=2,25$ атм.
I — закалка. II — естественное остывание.

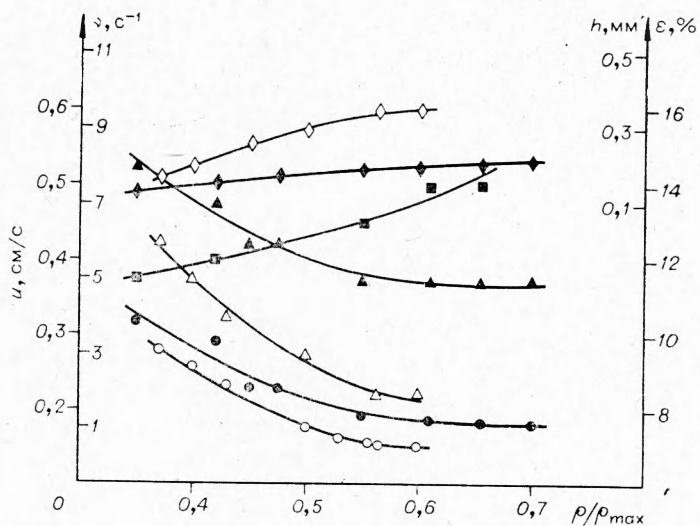


Рис. 4. Влияние плотности на характеристики автоколебательного горения; $d=1,5$ см, $p=2,25$ атм.

на которые расслаивался образец после горения, измерялась микрометром.

Одна из интересных особенностей систем, горящих по «безгазовому» механизму, — независимость скорости горения от давления инертного газа [2]. Однако, как показали эксперименты (рис. 1, а, б), скорость горения смесей Та+С и 2Та+С возрастает с повышением давления аргона и только начиная с некоторого значения «насыщается». Высказано предположение, что такой вид зависимости скорости горения от давления инертного газа обусловлен наличием летучих примесей в исходной смеси (например, углеводородов и газов, адсорбированных на поверхности частиц сажи), а также возможностью образования в процессе горения небольших количеств газообразных продуктов (например, СО₂, СО и других при взаимодействии сажи с окисными пленками на поверхности металла). Подтверждением этому предположению служило наблюдаемое после горения при низких давлениях аргона значительное удлинение и сильное расслаивание образца, а также полное разрушение образцов при давлениях ниже атмосферного.

Для устранения влияния газов на протекание процесса горения исходные образцы (из смеси 2Та+С) сжимались с торцов. В этих условиях скорость горения не зависела от давления (см. рис. 1, а), а ее абсолютная величина значительно возрастала. Частота же колебаний увеличивалась настолько сильно, что определение ее по фоторегистрограммам не представлялось возможным; образец спекался и не расслаивался на отдельные чешуйки. Газы, отобранные из бомбы после сжигания смесей, подвергались спектральному анализу¹, который показал наличие значительных количеств Н₂, СО, СО₂, N₂ и др.

Как видно из рис. 1, а, б, характер зависимости частоты автоколебаний от давления подобен зависимости скорости горения. Степень недогорания падает с ростом давления вследствие уменьшения теплопотерь при возрастании скорости горения.

С уменьшением диаметра образцов происходит увеличение теплопотерь в окружающую среду, что заметно сказывается как на скорости горения, так и на режиме автоколебаний (рис. 2). Скорость горения падает с уменьшением диаметра и при $d \approx 10$ мм для 2Та+С и $d \approx 8$ мм для Та+С горение прекращается. Частота колебаний тоже убывает с уменьшением диаметра образца, колебания приобретают релаксационный характер [12], толщина чешуек при этом возрастает.

Химический анализ продуктов горения показал, что у смесей Та+С по мере уменьшения диаметра образцов содержание непрореагировавшего углерода увеличивается, т. е. возрастает степень недогорания ($\epsilon = C_{\text{своб}}/C_{\text{общ}} \cdot 100\%$). Это хорошо согласуется с экспериментальными данными по недогоранию, полученными ранее для других систем [7, 13], и теоретическими обоснованиями возможности неполного превращения вещества во фронте горения, обусловленного сильным кинетическим торможением реакции взаимодействия компонентов через слой образующегося тугоплавкого продукта [14—16]. Увеличение уровня теплопотерь с уменьшением диаметра при наличии сильного кинетического торможения оказывает более сильное влияние на глубину превращения (больше степени недогорания) при автоколебательном режиме распространения фронта горения по сравнению со стационарным режимом горения [7]. Закалка сгоревших образцов в жидком аргоне сразу же после прохождения фронта горения позволяет определить «истинную степень» недогорания (недогорание во фронте). В данной работе закалка осуществлена на смесях Та+С, имеющих разный исходный диаметр образцов. При естественном остывании образцов ве-

¹ Спектральный анализ газов проведен А. Ф. Желудевым (ОИХФ АН СССР).

личина недогорания значительно меньше, чем при закалке (рис. 3).

Анализ результатов по влиянию плотности образцов на автоколебательное распространение фронта горения (рис. 4) показывает, что с ростом плотности скорость горения и частота колебаний уменьшаются. Согласно теоретическим представлениям [17], это явление может быть связано с ростом отношения тепловых активностей λ_{cp} исходного вещества и продуктов горения. При значительном увеличении плотности возможен переход из стационарного в автоколебательный режим горения [7], для которого с ростом λ_{cp} происходит удаление в область большей неустойчивости и, следовательно, падение скорости горения. Нарушение сплошности вещества теоретически не рассматривалось, но наблюдаемое расслоение сгоревших образцов может приводить к значительному уменьшению коэффициента теплопроводности продуктов λ (и, возможно, c и ρ), что может быть причиной возрастания λ_{cp} исходного вещества и продуктов горения. С увеличением уровня теплопотерь при уменьшении скорости горения наблюдается рост степени недогорания для системы Ta+C.

Экспериментальные исследования [6, 7, 13] и теоретический анализ [18] показали, что изменение размеров частиц компонентов при наличии сильного кинетического торможения может оказывать значительное влияние на глубину превращения и скорость горения. При выяснении влияния размеров частиц металла на характеристики автоколебательного горения в данной работе использовались полидисперсные смеси тантала (2 и ~ 45 мкм) разного соотношения [6].

Из приведенных результатов (рис. 5, а, б) видно, что с увеличением содержания крупной фракции металла в смеси скорость горения и частота колебаний падают, а содержание непрореагировавшего углерода сильно возрастает. При определенных соотношениях крупной и мелкой фракций наступает предел горения. Наблюдаемые закономерности, очевидно, можно объяснить сильным торможением скорости тепловыделения по мере роста глубины превращения из-за значительной неоднородности внутренней структуры гетерогенной среды. При взаимодействии компонентов в твердой фазе определяют масштаб гетерогенности более крупные частицы (в исследуемом случае тантала), поэтому внесение крупных частиц приводит к сильному торможению и даже к появлению предела распространения фронта горения. По мере выгорания мелкой фракции (и частично крупной) скорость тепловыделения уменьшается, а наличие теплопотерь приводит к значительной неполноте превращения.

Для системы 2 Ta+C небольшое содержание ($\sim 10\%$) крупной фракции частиц приводит к появлению в конечных продуктах фазы TaC,

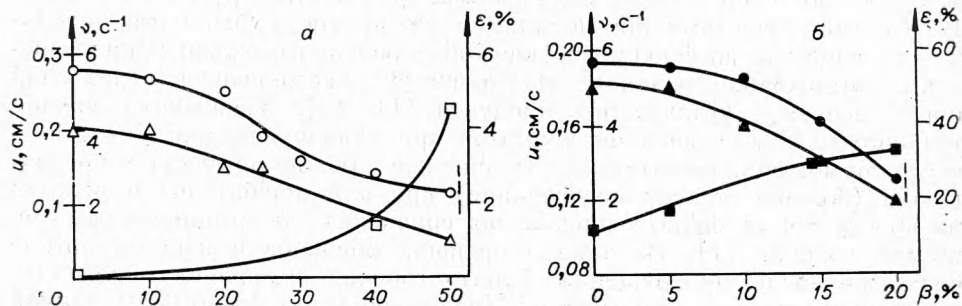


Рис. 5. Влияние размеров частиц металла на характеристики автоколебательного горения смесей; β — доля крупных частиц, $d=1,5$ см, $p=2,25$ атм.
а) 2 Ta+C, $\rho=7$ г/см³; б) Ta+C, $\rho=6$ г/см³.

очевидно образующейся на стадии догорания при взаимодействии крупных частиц с углеродом. При больших содержаниях крупной фракции металл выступает в роли инертного разбавителя и присутствует в виде чистого металла в продуктах, лишь частично реагируя, причем продуктом взаимодействия является фаза TaC. В случае горения системы Ta+C с увеличением доли крупного Ta в смеси в продуктах реакции возрастают доля непрореагировавшего металла и количество свободного углерода. Визуальные и микроскопические наблюдения (изменение цвета продукта, вкрапления непрореагировавшего металла, свободного углерода) хорошо подтверждаются данными химического и рентгенофазового анализов продуктов горения систем Ta+C и 2Ta+C при изменении размеров частиц металла.

В работе изучалось влияние температуры горения на развитие автоколебательного процесса и полноту превращения в основном на системе Ta+C. Как уже отмечалось, T_r изменялась варьированием начальной температуры образцов — нагревом смеси потоком инертного газа или разбавлением исходной смеси конечным продуктом в разных соотношениях (массовая концентрация α). Из представленных результатов (рис. 6) видно, что с увеличением начальной температуры для смесей $\alpha=0$ и $\alpha=20\%$ либо с уменьшением доли инертной добавки в исходной смеси происходит увеличение скорости горения, частота колебаний возрастает, а степень недогорания убывает.

Видно также, что изменение скорости горения, связанное с изменением начальной температуры и уменьшением разбавления для смеси $\alpha=20\%$ неодинаково, что может свидетельствовать о наличии «широких» зон реакции и согласуется с теоретическими представлениями [14—16]. Температурный коэффициент по разбавлению ($1,1 \cdot 10^{-3}$ 1/град) меньше температурного коэффициента по начальной температуре ($5,3 \cdot 10^{-3}$ 1/град) для данной смеси [7]. Для случая же «узких» зон горения различие не отмечается [19]. Наблюдения показали, что при увеличении содержания инертной добавки в исходной смеси изменялась

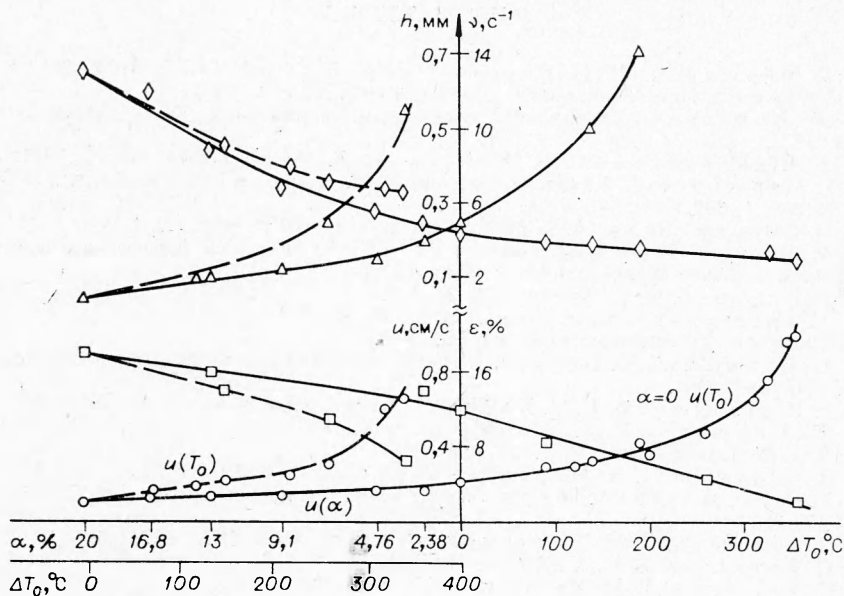


Рис. 6. Влияние начальной температуры и разбавления исходной смеси конечным продуктом на горение системы Ta+C.

----- $\alpha=20\%$.

структура колебаний (двойные и более сложные пульсации), что связано с удалением от предела возникновения автоколебаний в область большей неустойчивости [2, 4, 14]. В связи с этим следует отметить, что измеряемая толщина чешуйки соответствует одному микроколебанию, а сложное колебание состоит из нескольких чешуек, что и наблюдалось в эксперименте.

Согласно теории [20] о пределах стационарного горения для случая «узких» зон горения, скорость горения на пределе $u_{пр}$ отличается от адиабатической ($u_{ад}$) в отсутствие теплотерь в \sqrt{e} раз. В исследованном случае (см. рис. 2) для систем с сильным кинетическим торможением для автоколебательного режима [6, 7] это отличие меньше: для $2Ta + C$ $u_{ад}/u_{пр} \approx 1,3$, для $Ta + C$ $u_{ад}/u_{пр} \approx 1,1$, что находится в качественном соответствии с теоретическими представлениями [14] о пределе автоколебательного горения.

В заключение отметим, что при наличии сильного кинетического торможения реакции конечным продуктом автоколебательного распространения фронта горения приводит к существенно неполной глубине превращения вещества. Теплотери, плотность исходной смеси, неоднородность гетерогенной среды оказывают сильное влияние на глубину превращения и конечный состав продуктов. Механические расслоения (из-за термических напряжений, газовых включений) могут оказать сильное влияние на характеристики автоколебательного горения, не меняя при этом его тепловой природы, обусловленной избытком энтальпии во фронте горения.

Авторы выражают благодарность А. Г. Мержанову за ценные советы и обсуждения результатов, М. П. Изотовой — за выполнение химических анализов.

Поступила в редакцию
18/1 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 202, 4, 336.
2. А. Г. Мержанов. Arch. combust. process, 1974, 5, 1.
3. Р. Ф. Войтович. Тугоплавкие соединения. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1971.
4. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.
5. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4, 892.
6. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
7. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
8. W. F. Brizes. J. Nucl. Mater., 1968, 26, 227.
9. I. J. Zaplatynsky. Amer. Ceram. Soc., 1960, 49, 109.
10. Э. Стормс. Тугоплавкие карбиды. М., 1970.
11. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
12. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин. — Сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
13. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Отчет ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1971.
14. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1973, 9, 5.
15. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1972, 204, 5, 1139.
16. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
17. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1975, 11, 1, 128.
18. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1974, 10, 3, 313.
19. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 1, 24.
20. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 159.