

3. А. Ф. Беляев, Е. С. Ермолаев и др. Тезисы Первого Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1968.
4. В. С. Логачев. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1965.
5. А. Ф. Беляев, Б. С. Ермолаев и др. Тезисы Первого Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1968.
6. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 1, 80.
7. В. М. Фейсел, Қ. А. Папп и др. В сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., ИЛ, 193.
8. Ю. В. Найдич, И. А. Лавриенко, В. Я. Петрищев. Порошковая металлургия, 1965, 2, 26.
9. Н. Грасси. Химия процессов деструкции полимеров. М., ИЛ, 1959.
10. Г. В. Самсонов. Физико-химические свойства элементов. Киев, 1965.

УДК 536.46

О СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

*Э. А. Балакир, Ю. Г. Бушуев, Н. А. Баресков, А. Е. Косякин,
Ю. В. Кудрявцев, О. Н. Федорова*

(Калининград)

Металлотермические реакции находят широкое применение в различных областях техники, а в последнее время их начали использовать и для пайки [1, 2]. Проведенные исследования [2] показали, что для синтеза экзотермических смесей, применяемых при пайке с относительно низкотемпературными припоями ($T_{пл} = 900^\circ\text{C}$), достаточно обычных металлотермических представлений. Попытка применения подобного подхода при синтезе более высокотермичных смесей, пригодных для пайки припоями с $T_{пл} = 1200\text{—}1300^\circ\text{C}$, как правило, приводит к неудовлетворительным результатам. Оказалось, что для таких случаев при разработке экзосмесей необходимо обеспечить выполнение ряда специфических требований, прежде всего оптимальной скорости горения.

Очевидно, что составы с высокой термичностью должны отличаться повышенными скоростями горения. Представляло интерес исследовать зависимость скорости горения в высокотермичных системах от различных факторов и найти возможность их регулирования.

Литературные данные по исследованию скорости горения металлотермических смесей относятся, в основном, к изучению зависимости скорости горения от давления, начальной температуры, крупности компонентов, причем указанные зависимости изучены на ограниченном количестве систем [3—5].

Проведенный расчет термичности реакции окислитель — восстановитель по методике, предложенной Н. Н. Мурачем [6], анализ физико-химических свойств исходных компонентов продуктов реакций, а также рассмотрение данных по температурам реакций [7, 8] позволили выбрать в качестве объекта исследования реакции, расчетная термичность которых составляет 800—1500 ккал/кг окисла.

В настоящей работе приведены результаты исследования скорости горения в системах $\text{Me}_n\text{O}_m(\text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4)\text{—Al}$; Cr_2O_3 — восстановитель (Al, Zr, Mg, ZrAl_3), а также зависимости скорости горения в ряде систем от крупности восстановителя, типа нейтральной добавки и соотношения между окислителем и восстановителем.

В работе использовали перечисленные выше окислы марки ч. д. а. и порошки металлов: Mg марки МПФ-1, Al марки ПАП-1, Zr марки ЦЭВ и ZrAl_3 , полученный спеканием порошка Zr и Al. Порошки восста-

Таблица 1
Скорость горения в системах окисел — Al

Окисел	Избыток восстановителя, %	u , г/(см ² ·с)	T, °C	Термичность, ккал/кг
WO ₃	70	2,82	2177	860
MoO ₃	70	1,41	3388	1520
Nb ₂ O ₅	57	0,93	1705	800
W ₂ O ₅	57	0,56	2532	1540
Co ₃ O ₄	70	0,35	3303	1350
Cr ₂ O ₃	10	0,23	1840	865

Примечание. Составы Nb₂O₅+70% избытка Al и V₂O₅+70% избытка Al не горят.

с участием WO₃ и MoO₃, отличающихся сравнительно высокой упругостью пара. Такие системы стехиометрического состава горят со взрывом; при избытке алюминия в 70% скорость горения оказывается на порядок больше, чем в системе Cr₂O₃+Al с избытком восстановителя в 10%. Взаимодействие в системах WO₃+Al, MoO₃+Al протекает преимущественно с участием газовой фазы.

Различие в скоростях горения WO₃+Al, MoO₃+Al можно объяснить более высокой упругостью паров WO₃ как при температуре плавления, так и при температуре реакции [8]. Взаимодействие Co₃O₄ с Al, очевидно, идет в несколько стадий. При нагреве шихты до 900° C Co₃O₄ диссоциирует, выделяющийся кислород взаимодействует с жидким Al: Al+O₂→Al₂O₃+Q. Тепло реакции инициирует дальнейшее развитие процесса Co₃O₄+Al→Co+Al₂O₃+Q; CoO+Al→Co+Al₂O₃+Q. Скорость суммарной реакции Co₃O₄+Al→Co+Al₂O₃+Q лимитируется кинетикой разложения Co₃O₄.

Определяющей стадией процесса в системах окислов ниобия и ванадия с алюминием, очевидно, является взаимодействие расплавленных окислов и алюминия. Скорость горения в системе Cr₂O₃+Al наименьшая, т. е. взаимодействие идет между жидким алюминием и окисью хрома в твердом состоянии при незначительном количестве газовой фазы, образующейся при испарении алюминия. В этой системе отсутствует зависимость скорости горения от давления [3].

В системах Cr₂O₃—Me (Al, Zr, ZrAl₃, Mg) (табл. 2) корреляция между термичностью и скоростью горения не обнаружена. Наиболее термичная смесь с магнием отличается меньшей скоростью горения, чем смесь с цирконием, у которой термичность наименьшая, а скорость наибольшая. Сопоставление кинетических особенностей осуществляемой реакции в рассматриваемых смесях также не позволяет объяснить указанное несоответствие.

Очевидно, что кинетические затруднения реакции с легколетучим Mg или легкоплавким Al несоизмеримо меньше, чем с весьма тугоплав-

новителей отсеивали до необходимой крупности¹, составы зашихтовывали и прессовали образцы диаметром 15 мм, весом 5 г (удельное давление прессования — 140 кг/см²). Для иницирования процесса на нихромовую спираль, запрессованную в образец, подавалось напряжение 5 В. Длительность импульса ~10 с. Время горения фиксировали секундомером и рассчитывали удельную скорость горения u (в г/(см²·с)) [9].

Результаты исследования скорости горения в системах окисел — Al (табл. 1) свидетельствуют о наибольшей скорости горения составов

Таблица 2
Скорость горения в системе Cr₂O₃ — восстановитель

Cr ₂ O ₃ , вес. %	Восстановитель		u , г/(см ² ·с)	Термичность, ккал/кг
	формула	вес. %		
46	Zr	54	0,83	673
70	ZrAl ₃	30	0,20	687
74	Mg	26	0,40	941
72	Al	28	0,23	805

¹ Предварительные эксперименты показали, что крупность окисла в значительно меньшей мере влияет на скорость горения, поэтому крупность окислов была < 85 мкм.

ким и высококипящим Zr, а следовательно, скорость горения Cr_2O_3 с Zr должна была бы быть наименьшей.

Данные по скоростям горения рассматриваемых систем хорошо согласуются со значениями энергий единичных связей, рассчитанных нами по циклу Габера — Борна. Энергия связи в ряду ZrO_2 — MgO — Al_2O_3 уменьшается: 227—206—159 ккал/моль; соответственно уменьшается и скорость горения Cr_2O_3 с восстановителями Zr, Mg, Al.

Как было отмечено выше, наибольшей скоростью горения отличаются смеси компонентов стехиометрического состава (рис. 1).

Введение избытка или недостаток восстановителя позволяют значительно снизить скорость горения высокотермичных составов. Однако при проведении процесса экзопайки в условиях вакуума инициировать реакции не удается, так как непроизводительно расходуется тепло на разогрев избыточного металла или окисла.

Исследования влияния крупности восстановителя на скорость горения (табл. 3) выявили закономерное уменьшение скорости процесса при увеличении крупности восстановителя. Оптимальная крупность восстановителя для экзотермических составов, по-видимому, 50—100 мкм, так как дальнейшее увеличение размера зерен затрудняет инициирование и приводит к выбросу капель шлака. В практике металлотермии известно применение нейтральных добавок для разделения металлической и окисной фаз за счет технологических свойств шлака [6, 10]. Результаты оценки влияния нейтральных добавок на скорость горения (рис. 2) показали, что за счет создания кинетических затруднений с помощью добавок CaO , Al_2O_3 , CaF_2 удается значительно снизить скорость горения в системе $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Al}$. Так, увеличение содержания CaF_2 до 30% позволяет снизить скорость горения от уровня взрыва до 0,14 г/(см²·с). Аналогичное влияние оказывает Al_2O_3 .

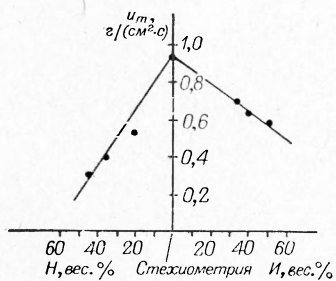


Рис. 1. Зависимость скорости горения в системе Cr_2O_3 — Zr от количества восстановителя (и — избыток, н — недостаток).

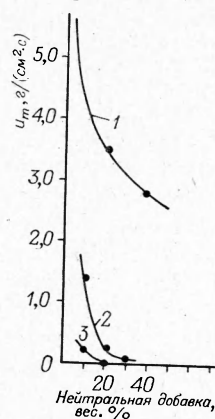


Рис. 2. Зависимость скорости горения в системе от нейтральной добавки Al_2O_3 (1), CaF_2 (2), CaO (3).

Таблица 3
Зависимость скорости горения от крупности восстановителя (Al)

Окислитель	Al, вес. %		Крупность восстановителя, мкм	u, г/(см ² ·с)	
	формула	вес. %			
Co_3O_4		64	16	10	0,21
		64	16	70—200	0,11
		72	18	10	1,41
		72	18	70—200	0,40
		28	72	50	Не горит
		28	72	10	0,13
NiO; Fe		36;16	18	10	0,88
		»	18	70—200	0,56

Поступила в редакцию
4/1 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, В. А. Подергин. В сб. «Металлотермические процессы в химии и металлургии». Новосибирск, «Наука», 1971.
2. Э. А. Балакир и др. В сб. «Металлотермические процессы в химии и металлургии». Новосибирск, «Наука», 1971.
3. А. Ф. Беляева, Л. Д. Комкова. ЖФХ, 1950, 24, 1302.
4. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФРГ, 1965, 1, 2.
5. А. С. Дубровин, В. Л. Кузнецов, Ю. Я. Демидов. В сб. «Металлотермические процессы в химии и металлургии». Новосибирск, «Наука», 1971.
6. Н. Н. Мурач, В. Т. Мусиенко. Алюмотермия титана. М., 1958.
7. Г. В. Самсонов, Ю. Д. Чистяков, Усп. химии, 1956, 25, 1223.
8. Физико-химические свойства окислов. М., «Наука», 1971, 205, 209.
9. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М., «Машиностроение», 1964, с. 121.
10. Ю. Л. Плинер, Г. Ф. Игнатенко. Восстановление окислов металлов алюминием. М., «Металлургия», 1967.

УДК 566.468+532.5

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБУГЛЕННЫХ СЛОЯХ АБЛИРУЮЩИХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В. А. Лошкарев, Г. Г. Тиванов
(Томск)

Вопросы устойчивой работы обугленных экранов аблирующих теплозащитных покрытий (ТЗП), как эффективных тепловых экранов, тесно связаны с исследованием физико-химических процессов, протекающих между телом кокса и газообразным продуктом термодеструкции ТЗП в микропорах. Как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения такие исследования дают возможность построить наиболее точную модель уноса обугленного экрана и указать превалирующий механизм разрушения в тех или иных условиях нагрева.

В работе [1] экспериментально показано, что для аблирующих ТЗП на основе высокополимеров, работающих в высокотемпературных дозвуковых потоках, превалирующим механизмом разрушения эффективных тепловых экранов является нормальное напряжение, обусловленное перепадом давления «мертвая зона» — набегающий газовый поток. Образование «мертвых зон» в обугленных экранах аблирующих ТЗП связано с закупоркой микропор в результате крекинг-процесса газообразных продуктов термодеструкции в порах. Очевидно, что этот процесс зависит главным образом от распределения температурных полей в обугленном слое, скорости фильтрации продуктов термодеструкции, кинетики разложения газообразных продуктов. Совокупность этих факторов в целом определяет поведение профиля давления в пористой зоне, связь которого с прочностными характеристиками слоя устанавливает начало интенсивного механического разрушения.

С точки зрения теории при решении подобных задач необходимо знать зависимость между проницаемостью и пористостью обугленного экрана, которая входит в систему дифференциальных уравнений, описывающих течение химически реагирующей газовой среды в микропорах обугленного слоя, и которая в основном определяется из специально поставленного эксперимента.