

А. Г. МЕРЖАНОВ, А. К. ФИЛОНЕНКО, И. П. БОРОВИНСКАЯ

НОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 25 IV 1972)

Исследования по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу тугоплавких соединений⁽¹⁾ привлекли внимание к изучению процессов горения конденсированных систем новых классов, таких как металл — углерод, бор, азот, селен и др. Особенностью горения таких систем является отсутствие газообразных продуктов реакции при температуре горения и своеобразный механизм превращения вещества в зоне горения, предопределенный диффузионными процессами через пленку продукта, разделяющую реагенты в ходе реакции⁽²⁾. Экспериментальные исследования закономерностей распространения фронта горения в этих системах позволили обнаружить некоторые новые явления, которые описываются в данной заметке на конкретных примерах.

Горение осуществлялось в бомбе постоянного давления⁽³⁾ в среде аргона (для образцов, состоящих из перемешанной смеси порошков металла и неметалла) или в среде азота, иногда разбавленного аргоном (для металлических образцов). В опытах использовались цилиндрические образцы диаметром 1–2 см, высотой 3–4 см, спрессованные до относительной плотности 0,5–0,8 на ручном гидравлическом прессе. Размер частиц металла $r < 50\mu$ (кроме специально оговоренных случаев), неметалла $r < 1\mu$. Зажигание вертикально установленного внутри бомбы образца осуществлялось с верхнего торца при помощи раскаленной электрическим током металлической спирали через воспламенительную таблетку равного с образцом диаметра.

Наблюдение за процессом горения и измерение его скорости осуществлялось через прозрачные окна в бомбе путем непрерывной фоторегистрации прибором ФР-11⁽³⁾ распространения фронта горения на движущуюся горизонтально с постоянной скоростью киноплёнку и путем покадровой съемки с частотой ≈ 20 к/сек камерой «Коввас».

Типичная фоторегистрация стационарного горения приведена на рис. 1а (Ti в азоте, давление $P = 16$ ата, диаметр образца $d = 2$ см, плотность $\rho = 2,5$ г/см³, размер частиц $r = 200 - 250\mu$).

Явление спирального горения. Картина спирального горения состоит в том, что при зажигании образца на боковой поверхности его возникает светящееся пятно небольшого диаметра, которое движется по боковой поверхности несгоревшей части образца от места возникновения до конца горения по спирали, оставляя за собой яркий след, постепенно сливающийся с таким же следом от предыдущего витка. На рис. 1б приведена фоторегистрация четырех витков спирального горения, изображающихся в виде светлых горизонтальных полос, а на рис. 1в — кинограмма этого процесса (справа налево) для одного витка на примере горения H_2 ($\rho = 9,1$ г/см³, $d = 1$ см) в смеси азота и аргона ($P_N = 60$ ата, $P_{Ar} = 1$ ата). Некоторые параметры процесса: диаметр светящегося пятна 1–2 мм, средняя скорость горения $u \approx 1$ мм/сек, скорость перемещения пятна $u_c \approx 1$ см/сек, средняя частота вращения $\nu \approx 0,3$ сек⁻¹. Наблюдается уменьшение u , u_c и ν к концу горения.

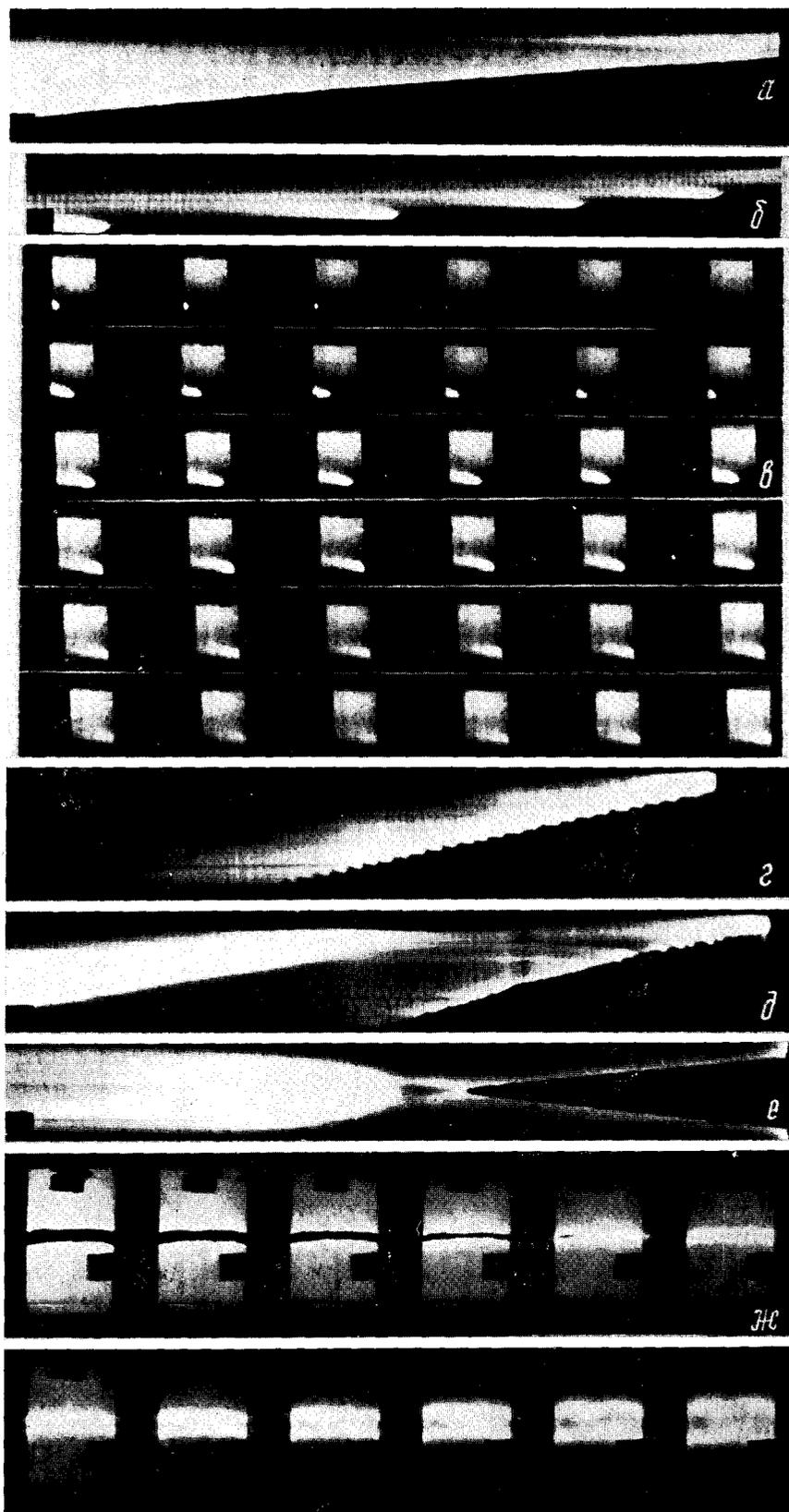


Рис. 1

Сгоревший образец сохраняет свою первоначальную форму. На его боковой поверхности виден слабый спиральный след от прохождения светящегося пятна. Как показывает анализ продольного разряда сгоревшего образца, толщина поверхностного слоя, охваченного спиновым горением, не превышает 2 мм.

Предварительные эксперименты по спиновому горению говорят о том, что на него оказывают влияние такие параметры, как плотность образца, его диаметр, соотношение азота и аргона в газовой смеси. Направление вращения светящейся точки (вправо, влево) произвольно, иногда наблюдается несколько точек,двигающихся в одном направлении или навстречу. Спиновые эффекты наблюдались также при горении Zr, Ti в смеси азота с аргоном.

Явление спинового горения в литературе не описано. Известно явление спиновой детонации в газах (⁴). Помимо внешнего признака (спирального фронта) их объединяет и то, что оба эти явления существуют вблизи предела распространения. Природа спинового горения еще не изучена, однако можно предположить, что оно является одним из возможных режимов поверхностного горения (¹, ⁵). Вблизи предела горения устойчивое распространение фронта горения по поверхности в виде кольца реакции (в реагирующей системе: цилиндрическое пористое тело — газ) становится невозможным и создаются более благоприятные условия для протекания реакции в очаге, питающемся сходящимся потоком реагента из газовой среды. Очаг может устойчиво двигаться только вдоль нагретого слоя, образованного предыдущим витком, так как отрыв его от этого слоя из-за резкого увеличения теплопотерь приведет к затуханию.

Автоколебательное горение — распространение плоского фронта горения в пульсирующем режиме с определенной частотой при постоянстве средней скорости горения до конца процесса.

На рис. 1г показана фоторегистрация автоколебательного горения смеси $3\text{Nb} + 2\text{B}$ ($\rho = 4,8 \text{ г/см}^3$, $d = 1 \text{ см}$) со скоростью $u = 0,4 \text{ см/сек}$ при частоте колебаний $\nu = 4 \text{ сек}^{-1}$. Частота колебаний определяется по их количеству (зубчики на пилообразной фоторегистрации) за время горения. Сгоревший образец имеет слоистое строение. Слои, иногда отделяющиеся один от другого, представляют собой плоские лепешки равного с образцом диаметра. Их количество и число пульсаций совпадают.

Замечено, что на скорость и частоту автоколебательного горения влияют степень разбавления исходной смеси инертными добавками, плотность образца, принудительное сжатие его с торцов во время горения и диаметр образца. Автоколебательное горение с образованием плоских лепешек наблюдалось также на смесях молибдена, тантала и гафния с бором.

Явление автоколебательного горения в конденсированной фазе было теоретически предсказано в работе (⁶). Условия возникновения и характер автоколебательного горения авторы связывают с «избытком энтальпии» в зоне горения. Экспериментальные наблюдения, например, уменьшение частоты с разбавлением исходной смеси продуктом реакции, качественно согласуются с выводами теории. Однако обнаруженный на ряде систем новый фактор — образование лепешек при автоколебательном горении — может приводить к нарушению сплошности вещества (разрыва) и этим самым влиять на распространение процесса. Как следует из самого факта образования лепешек, пульсации горения строго лепешны. Это противоречит теоретическим выводам работы (⁷) о невозможности существования одномерной неустойчивости. Возможно, что пульсирующий режим при горении хромово-магниевого термита, отмеченный в (⁸), также носил автоколебательный характер, однако подробных наблюдений за процессом в (⁸) не приводится.

Явление повторного горения, наблюдавшееся в наших экспериментах, состояло в прохождении второго фронта горения по уже сгорев-

шему веществу вслед за первым, распространявшимся по свежему веществу.

На рис. 1*д* приведена фоторегистрация горения H_f ($\rho = 6,9$ г/см³, $d = 1$ см) в смеси азота и аргона ($P_N = 60$ ата, $P_{Ar} = 1$ ата). Из рисунка видно, что вслед за первым фронтом горения (нижний след), проходящим по образцу со скоростью $u_1 = 0,7$ см/сек, идет второй фронт горения (верхний, более яркий след) с меньшей скоростью $u_2 = 0,4$ см/сек. Двойной фронт горения наблюдался на H_f в некотором диапазоне плотностей образца и давлений смеси, а также при горении в чистом азоте.

Явление повторного горения наблюдалось также при одновременном зажигании образца с верхнего и нижнего торца. При этом навстречу друг другу с равными скоростями u_1 двигались два первичных фронта горения. В месте их столкновения возникли два вторичных расходящихся фронта горения, проходящие по уже горевшему веществу со скоростью u_2 .

На рис. 1*е* изображена фоторегистрация, а на рис. 1*ж* — кинограмма этого процесса, снятая при горении Ti в азоте ($\rho = 2,5$ г/см³, $d = 2$ см, $r = 200 - 250 \mu$, $P = 16$ ата, $u_1 = 0,6$ см/сек, $u_2 = 1,0$ см/сек). На первых четырех кадрах кинограммы (слева направо) показано сближение первичных фронтов. Сужающаяся темная горизонтальная полоса — еще не горевшая часть образца. На остальных кадрах — возникновение более ярких, расходящихся вторичных фронтов горения.

Установлено, что на явление повторного горения влияет давление азота, плотность образца и размер частиц металла. Так, например, двойной фронт горения не наблюдался при $P = 2$ ата, а также при размерах частиц $r < 50 \mu$.

Как известно (^{1, 5}), при горении металлов в азоте после прохождения фронта горения происходит объемное доазотирование продуктов реакции, иногда значительно увеличивающее в них содержание азота. Явление повторного горения свидетельствует о том, что могут создаваться условия, когда доазотирование происходит во вторичной волне горения. Принципиальное отличие рассмотренного явления от описанных в литературе (⁹) двойных пламен, возникающих при горении некоторых газов и порохов, состоит в том, что последние образуются в результате стадийного протекания реакций во фронте горения и распространяются с одинаковой скоростью (¹⁰).

Авторы благодарят Б. И. Хайкина за полезную дискуссию и ценные советы.

Филiaal Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
25 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, ДАН, 204, № 2 (1972). ² А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, ДАН, 204, № 5 (1972). ³ Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев, Горение гетерогенных конденсированных систем, «Наука», 1967. ⁴ К. И. Щелкин, Я. К. Трошин, Газодинамика горения, Изд. АН СССР, 1963. ⁵ А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин, ДАН, 206, № 4 (1972). ⁶ К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов, Физика горения и взрыва, № 1 (1971). ⁷ Б. В. Новожилов, Г. М. Махвиладзе, Журн. прикл. мех. и техн. физ., № 5 (1971). ⁸ А. Ф. Беляев, Л. Д. Комкова, ЖФХ, 24, № 11 (1950). ⁹ К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, «Наука», 1966. ¹⁰ А. К. Филоненко, Б. И. Хайкин, С. И. Худяев, II Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву. Автореф. докладов, Черногловка, 1969.