



На правах рукописи

БРАУЭР Григорий Борисович

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ «БЕЗГАЗОВЫХ» СИСТЕМ В СПУТНОМ
ПОТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Специальность 01.04.17 - химическая физика,
горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

Черноголовка 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте структурной макрокинетики и проблем
материаловедения РАН (ИСМАН)

Научный руководитель	кандидат физ.-мат. наук Сеплярский Борис Семенович
Официальные оппоненты	доктор физ.-мат. наук, Рыбанин Сергей Сергеевич доктор физ.-мат. наук, Трошин Кирилл Яковлевич
Ведущая организация	Национальный исследовательский технологический университет «Московский государственный институт стали и сплавов» (НИТУ МИСиС)

Защита состоится « ___ » _____ 2010 г. в _____ на заседании
диссертационного совета Д 002.092.01 при Институте структурной
макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу:
142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Институтская 8, Институт
структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной
макрокинетики и проблем материаловедения РАН

Автореферат разослан « ___ » _____ 2010 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н.



Гордополова И.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), открытый в 1967 г. академиком А.Г.Мержановым, И.П.Боровинской и В.М.Шкиро, является перспективным методом получения тугоплавких неорганических материалов (карбиды, бориды, силициды, алюминиды и др.).

Для эффективного управления режимами СВС и, соответственно, характеристиками получаемых продуктов необходимо правильное представление об основных физико-химических процессах, определяющих распространение волны горения.

Для описания процесса распространения СВС А.Г.Мержановым, Б.И.Хайкиным и А.П.Алдушиным были адаптированы классические подходы, сформулированные в 30-40-х гг. прошлого столетия Н.Н.Семеновым, Я.Б.Зельдовичем, Д.А.Франк-Каменецким. Созданная ими теория считает основными физико-химическими процессами, определяющими скорость распространения фронта горения теплопроводность исходной смеси и диффузию реагентов через слой продукта.

В 2000 – 2004 гг. Сеплярским Б.С. с соавторами была сформулирована конвективно-кондуктивная теория горения (ККТГ), заключающаяся в предположении, что в некоторых СВС-системах теплоперенос, определяющий скорость распространения фронта горения, осуществляется не столько теплопроводностью, излучением, а движущимся вместе с фронтом расплавом. Движение расплава, происходит под действием сил поверхностного натяжения, причем расплав втягивается в еще не горящий слой, в направлении распространения горения. В соответствии с ККТГ скорость волны горения равна скорости движения расплава. На движение жидкой фазы также влияет выделение примесных газов вблизи фронта горения. Диссертационная работа заключается в проведении экспериментальных исследований закономерностей горения нескольких типичных СВС-систем в специальных условиях, выбор которых был сделан на основании представлений конвективно-кондуктивной теории горения.

Цель работы и задачи исследования заключались в том, чтобы:

- экспериментально установить механизм распространения фронта горения (кондуктивный или «конвективно-кондуктивный») для нескольких типичных «безгазовых» систем разных классов: двух систем «металл–неметалл» Ti+C, Ti+Si двух систем «металл–металл» Ni+Al, Zr+Al, и двух оксидных систем Cr₂O₃+Al, Fe₂O₃+Al;

- разработать экспериментальную установку для исследования закономерностей горения в условиях продува газами, создать методические основы для классификации механизмов горения; изучить влияние предварительной термовакuumной обработки и сушки исходной шихты, а также газифицирующих добавок на процесс горения.

Научная новизна работы заключается в развитии теории распространения волн горения в гетерогенных системах, в нахождении новых способов управления СВС-процессами, в разработке новых методов экспериментального изучения закономерностей горения «безгазовых» составов.

Основным способом воздействия на процесс горения являлось создание искусственного перепада давлений вдоль засыпки и соответствующего потока инертного газа (аргона). Новизна методики заключалась в том, что перепад давлений инертного газа создавался с помощью подключения вакуумного насоса.

Практическая ценность работы.

Найдены новые управляющие параметры, влияющие на процесс СВС и характеристики получаемых целевых продуктов.

Создан измерительный комплекс для изучения горения с одновременной видеосъемкой и фиксацией показаний термодатчиков и динамических характеристик газового потока, позволяющий различать механизм горения гетерогенных смесей: кондуктивный или конвективно-кондуктивный.

Проведенные исследования показали, что для оптимизации процессов получения тугоплавких неорганических материалов в режиме технологического горения необходимо установить, горит ли данный состав по кондуктивному или кондуктивно-конвективному механизму и в соответствии с этим выбирать способы управления СВС процессом.

Значительную практическую ценность имеет тот факт, что проведенные исследования выполнены на образцах насыпной плотности, так как именно такие условия обычно используются при опытно-промышленном производстве порошков тугоплавких соединений.

Основные результаты, представляемые к защите:

Созданы методические основы для классификации механизмов горения гетерогенных систем;

Получены доказательства кондуктивно-конвективного механизма горения для типичных СВС систем: «металл-неметалл» $Ti+C$, $Ti+Si$, «металл-металл» $Al+Ni$, $Zr+Al$, оксидных систем Cr_2O_3+Al , Fe_2O_3+Al .

С позиций ККТГ даны качественные объяснения влияния основных определяющих параметров: величины потока инертного газа, газопроницаемости исходной шихты, газифицирующих добавок, предварительной термовакuumной обработки (ТВО), предварительной сушки исходной шихты на закономерности горения гетерогенных конденсированных систем.

С позиций ККТГ предложено универсальное объяснение сильного влияния влажности исходной шихты на процесс горения, состоящее в том, что адсорбированную воду можно рассматривать как газифицирующую добавку.

Апробация работы.

Диссертационная работа и отдельные ее части обсуждались на Первой конференции по фильтрационному горению. Черноголовка, 2007; European Combustion Meeting, Chania, Crete, Greece, 2007; IX International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS-2007). Dijon, France; IV International Symposium on Combustion and Plasma Chemistry, Almaty, Kazakhstan, 2007; XIV Симпозиуме по Горению и Взрыву, Черноголовка, 2008; VI Минском международном форуме по тепло- и массообмену, 2008; Международной конференции «Химическая и радиационная физика (Мемориал О.И. Лейпунского), 2009 г. и др.

Публикации.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 9 статьях, среди которых 4 в журналах из перечня ВАК, и тезисах 26 докладов, из которых 14 устные и 12 стендовые.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 143 страницах текста, включает 52 рисунка и 10 таблиц. Список литературы содержит 127 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, указана новизна и практическая ценность полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **главе I** представлен обзор научных работ, имеющих отношение к проблематике СВС. В **п.1.1** дана историческая справка о научных исследованиях в период конца XIX века – начала XX века. В **п.1.2** рассказывается о классических работах, выполненных в 30-40-х и 50-х годах прошлого века. Следующая часть главы, **п.1.3**, посвящается открытию «твердого пламени» - СВС и современным представлениям об СВС-процессах. В **п.1.4** излагаются основы классической «кондуктивной» теории «безгазового» горения. В **п.1.5** – дается краткий обзор современных подходов используемых в теории СВС процессов. **П. 1.6** – обзор научных работ в области СВС, отмечавших наличие жидкой и газовой фазы в волне твердопламенного «безгазового» горения. В **п.1.7** дается изложение конвективно-кондуктивной теории горения гетерогенных конденсированных систем. В заключительной части главы (**п.1.8**) формулируются цели и задачи диссертационного исследования, которые вытекают из анализа литературы по теме диссертации.

В **главе II** излагается идея методики проведения экспериментов; дается описание экспериментальной установки для исследования горения низкоплотных «безгазовых» систем при фильтрации газа; измерений, осуществляемых в процессе горения; схемы ККТГ для смесей насыпной плотности; используемых методик для изучения свойств исходных веществ и продуктов горения.

Воздействующий на горение перепад давлений создается за счет понижения давления перед фронтом горения, вызванного подключением форвакуумного насоса (**рис.1**).

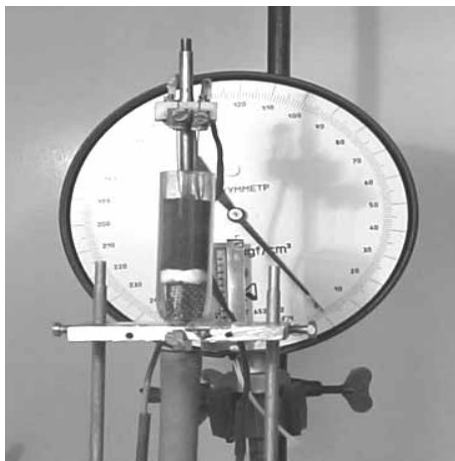


Рис. 1 Фотография основного узла экспериментальной установки

Схема экспериментальной установки представлена на **рис. 2**.

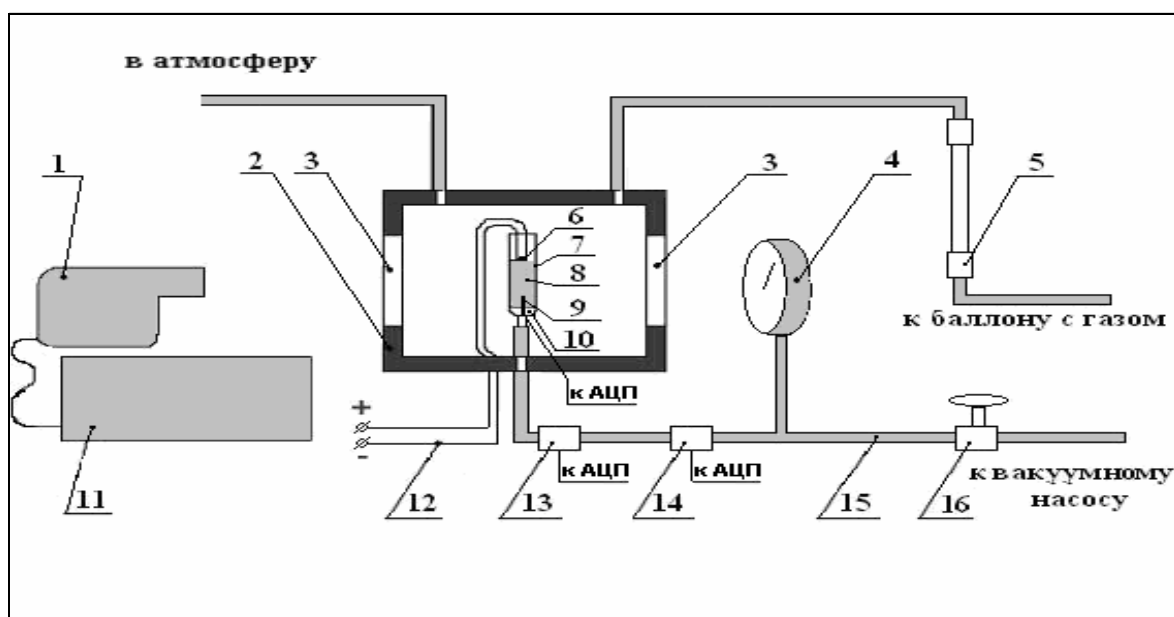


Рис. 2 Схема экспериментальной установки: 1 – цифровая видеокамера; 2 – реакционная камера; 3 – окна в реакционной камере; 4 – вакуумметр; 5 – расходомер; 6 – воспламенитель; 7 – кварцевая пробирка; 8 – исследуемый состав; 9 – фильтр; 10 – термопара; 11 – компьютер; 12 – эл. питание воспламенителя; 13, 14 – датчики давления и расхода газа; 15 – соединительные трубки; 16 – регулировочные краны.

Эксперименты проводились следующим образом. Реакционная камера заполнялась газом (аргоном). За счет отверстия в стенке и выбранного фиксированного потока газа из баллона, обеспечивающего истечение газа из отверстия в атмосферу, давление газа внутри оболочки практически равно атмосферному как до, так и в процессе горения. Исследуемый состав помещается в пробирку на проницаемый фильтр, состоящий из огнеупорной ваты и металлической сетки для предотвращения попадания порошка в

вакуумную систему. Поджиг осуществляется сверху вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. В эксперименте осуществляется запись процесса горения, также непрерывно фиксируются показания датчиков расхода газа, давления и термопар.

Схема ККТГ для смесей насыпной плотности (при отсутствии сплошного слоя расплава в зоне горения) представлена на **рис.3**.

Скорость проникновения расплава в исходную шихту V_{fm} подчиняется закону фильтрации Дарси, т.е.

$$V_{fm} \approx k_{fm} \frac{\Delta P}{\Delta} \quad (1)$$

где k_{fm} - коэффициент фильтрации расплава, Δ - толщина слоя расплава, а $\Delta P = (P_f - P_b)$ - разность давлений перед - P_f и за - P_b слоем расплава.

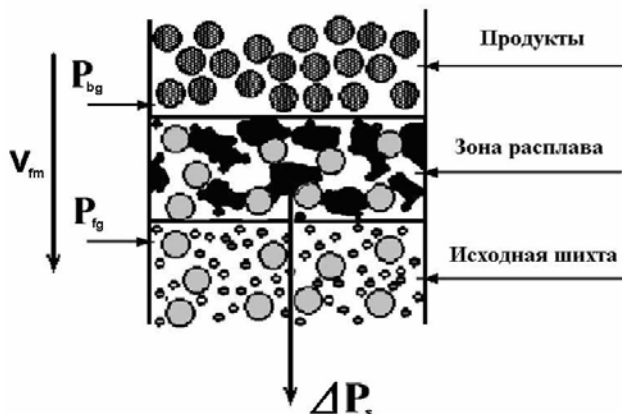


Рис.3 Схема ККТГ для образцов с высокой пористостью.

Перепад давления $\Delta P = (P_f - P_b)$ в области проникновения расплава в исходную шихту состоит из двух составляющих: капиллярного давления ΔP_s , вызванного силами поверхностного натяжения, и разности давления примесных газов перед - P_f и за - P_b слоем расплава:

$$\Delta P = (P_f - P_b) = \Delta P_s - (P_{fg} - P_{bg}) \quad (2)$$

Как следует из (1) и (2), на скорость проникновения расплава в исходную шихту можно влиять как изменением давления газа перед - P_f и за - P_b слоем расплава.

Согласно ККТГ, не учитываемыми ранее (с точки зрения «классической» и других теорий) важными особенностями волны горения являются капиллярные силы, которые действуют таким образом, что расплав сильнее втягивается в еще не горящий слой, чем в сторону конденсированных продуктов. Причем газ, выделяющийся вблизи зоны реакции, изменяет скорость движения расплава и, тем самым, скорость распространения фронта горения. Если примесные газы выделяются перед зоной расплава - скорость горения уменьшается, если основное газовыделение происходит в зоне продуктов - скорость горения увеличивается.

В экспериментах использовались порошки Ti, C, Ni, Al, Zr, Si, Fe₂O₃ и Cr₂O₃. Характеристики используемых в работе реагентов приведены в **таблице 1**.

Таблица 1. Характеристики исходных веществ

Реагент	Марка	Размер частиц, мкм
Титан (Ti)	ПТС	63-71
Титан (Ti)	ПТК	71-80
Сажа (C)	П804Т	<0,15
Графит (C)	Aldrich CC.Inc	1-2
Никель (Ni)	ПНЭ-1	<50
Алюминий (Al)	АСД-4	<15
Цирконий (Zr)	В-54	<20
Цирконий (Zr)	ПЦРК-1	<50
Кремний (Si)	Полупроводн.	<10
Оксид хрома (III) (Cr ₂ O ₃)	ЧДА	≤10
Оксид железа (III) (Fe ₂ O ₃)	ч	≤ 50
Оксид алюминия (III) (Al ₂ O ₃)	ЧДА	≤100

Для некоторых составов применялась предварительная термовакуумная обработка (ТВО). Параметры ТВО подбирались таким образом, чтобы избежать плавления легкоплавкого компонента, но при этом обеспечить необходимую очистку от примесных газов. Отсутствие физико-химических изменений в результате ТВО контролировалось при помощи РФА, измерения размеров частиц и удельных поверхностей. Примеры, режимов ТВО: смесь (Ti+0,5C(сажа)) обрабатывалась при 650⁰С в течение 1 часа, а смесь Ni+Al выдерживалась при 300⁰С в течение 3 часов. В некоторых случаях вместо ТВО использовалась предварительная сушка шихты. Часть экспериментов проводилась при введении в смесь газифицирующих добавок. В качестве таких веществ были выбраны бура (натрий тетраборнокислый), химическая формула - Na₂B₄O₇·10H₂O и пищевая сода (гидрокарбонат натрия) - NaHCO₃, имеющие температуры разложения значительно более низкие, чем температуры горения исследуемых смесей.

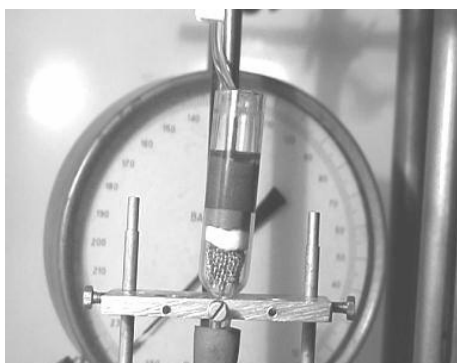


Рис. 4 Фотография кварцевой пробирки с реакционной смесью при пропитке ее изопропиловым спиртом. Темная область - часть смеси, заполненная спиртом.

Прежде чем исследовать закономерности процесса горения, определялась пористость, плотность и газопроницаемость засыпки. Эти измерения проводились после поджатия порошка вакуумным насосом. Высота засыпки под действием вакуума уменьшалась на 10-20% и после отключения вакуумного насоса не изменялась.

Также изучалась динамика пропитки порошков жидкостями под действием перепада давлений, созданного форвакуумным насосом (рис. 4). Эти опыты, кроме непосредственного измерения проницаемости (табл.2), позволили сделать вывод о возможности заметного увеличения скорости пропитки под действием вакуумирования.

Таблица 2. Характеристики исходных веществ. В качестве жидкости для пропитки использован изопропиловый спирт (μ [Па*с] = $2,58 \cdot 10^{-3}$).

Смесь	Пористость	Проницаемость (дарси)	Скорость пропитки (мм/с)
Ni и Al +/- ТВО	0,5	0,6	1,5
2Ti и C(сажа) +/- ТВО	0,7	2	5
2Ti и C(графит) +/- ТВО	0,7	2	5
Ti и C(сажа) +/- ТВО	0,7	0,6	1,5
Ti и Si +/- ТВО	0,6	0,3	*
Zr и Al +/- ТВО	0,4	0,3	0,7
Cr ₂ O ₃ и Al	0,45-0,75	0,3-12	*
Fe ₂ O ₃ и Al+30% Al ₂ O ₃	0,6	7,5	*
Ti (ПТС)	0,7	5	18
Гранулированные составы Ti+C, Ni+Al, Ti+Si, Zr+Al	0,8-0,9	50-100	*

*- не удавалось получить плоский фронт пропитки состава изопропиловым спиртом

В главе III излагаются результаты экспериментальных исследований закономерностей горения систем Ti+C и Ni+Al.

Горение порошкообразных смесей титана и углерода (сажа или графит) исследовалось при следующих массовых соотношениях компонентов: 88,9% Ti и 11,1% C, что соответствует уравнению реакции $Ti+0,5C$, и 80,0% Ti и 20,0% C, что соответствует «стехиометрии TiC». (Здесь и в дальнейшем под % подразумеваются масс. %)

Результаты обработки зависимостей $X(t)$ (высота засыпки порошковой смеси перед сжиганием равнялась 25 мм, внутренний диаметр кварцевых трубок 13,5 мм) сведены в **таблицу 3**. Как видно из данных таблицы 3 скорость горения возрастает при увеличении расхода газа. ТВО также увеличивает скорость горения. Увеличение скорости горения при продуве горящего образца инертным газом объясняется в рамках ККТГ за счет роста скорости движения расплава.

Таблица 3. Скорости горения смесей Ti+C

СОСТАВ	РАСХОД л/час	СКОРОСТЬ мм/сек
2Ti+ C(графит)	0	Нет зажигания
	60	2,3
	80	2,5
2Ti+ C(сажа)	0	Нет зажигания
	35	5,7
	45	7,4
	90	9,2
2Ti+ C(сажа) после ТВО	0	6,8
	80	12
Ti+ C(сажа) после ТВО	0	20
	25	32
Ti+ C(сажа)	0	6,6
	25	11

Однако, можно предположить, что скорость горения может также увеличиваться за счет нагревания исходной смеси газовым потоком, проходящим через горячие продукты. Ниже приведен расчет, основанный на формулах теории фильтрационного горения, показывающий, что такое увеличение невозможно из-за малости массового потока газа.

Согласно теории фильтрационного горения, скорость фронта конвективного охлаждения конденсированных продуктов реакции U_{cool} потоком втекающего газа G_0 равна:

$$U_{cool} = c_g G_0 / c_s \rho_s \quad (3)$$

где c_g - теплоемкость втекающего газа, c_s - теплоемкость конденсированных продуктов реакции. Для смеси Ti+C: $c_{sTiC}=900$ Дж/(кг*К); $c_{sAr}=521$ Дж/(кг*К); $\rho_{sTiC}=1,3*10^3$ кг/м³; $G_0=2,5*10^{-2}$ кг/(м³*с), получаем, что $U_{cool} \sim 1*10^{-5}$ м/с, т.е. скорость фронта охлаждения конденсированных продуктов реакции потоком втекающего газа на три порядка меньше скорости фронта горения. Из-за такой большой разницы конвективный перенос тепла фильтрующимся газом практически не изменяет температуру горения исследуемой системы. Этот же результат получается непосредственно расчетом с помощью формул, известных из теории.

$$T_c = T_{in} + \frac{q}{c_s (1 - c_g G_0 / U_c c_s \rho_s)} = T_{in} + \frac{q}{c_s (1 - U_{cool} / U_c)} \approx T_{in} + \frac{q}{c_s} (1 + U_{cool} / U_c) \quad (4)$$

где q - тепловой эффект реакции, T_{in} - начальная температура смеси. Дополнительный прирост температуры за счет продува в смеси Ti+C пропорционален U_{cool} / U и составляет около 1,5 градусов.

Аналогичные расчеты проводились и для других исследованных порошковых смесей – результат примерно один и тот же: увеличение скорости горения составляет сотые мм/сек.

На **рис.5** приведены результаты экспериментов по изучению закономерностей горения смесей порошков интерметаллов Ni и Al.

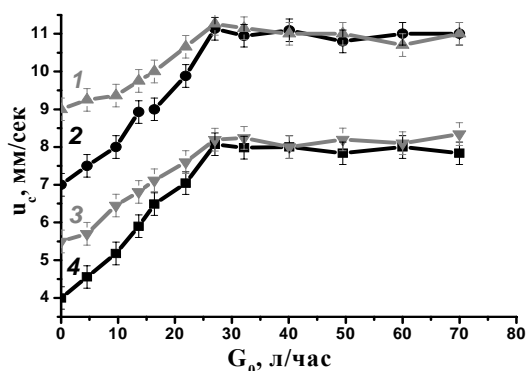


Рис.5. Зависимости скорости фронта горения от величины потока газа при горении смеси Al(38,5%) + Ni(61,5%) (стех.) прошедшей ТВО (кривая 1) и без ТВО (кривая 2) и смеси Al(22%) + Ni(78%): прошедшей ТВО (кривая 3) и без ТВО (кривая 4).

Использовались два варианта весовых пропорций: смесь из 61,5% Ni и 38,5% Al, «стехиометрия NiAl», и смесь с 78% Ni и 22% Al, рассчитанная на получение соединения Ni₅Al₃.

Наибольший расход для смеси порошков Ni+Al при навеске 6 г (высота засыпки после поджатия вакуумом ~18 мм) равнялся 60 л/час. Для всех используемых смесей скорость горения увеличивалась при росте перепада давлений. Максимальная скорость фронта горения устанавливалась при потоке аргона порядка 30 л/час, дальнейшее увеличение потока газа не приводило к росту скорости горения. Предварительная ТВО уменьшает количество примесных газов, и, следовательно, величину давления газов перед фронтом, в частности, поэтому становится меньше диапазон влияния вакуумирования нижнего торца образца на скорость горения (**рис. 5**).

Результаты экспериментов по изучению горения порошковых смесей Ti+C и Ni+Al свидетельствуют о том, что распространение горения в этих системах осуществляется в соответствии с конвективно-кондуктивным механизмом и определяется движением жидкости во фронте процесса. При этом сильное влияние ТВО на скорость горения, позволяет предположить, что основное влияние спутного потока аргона на скорость распространения горения заключается не в проталкивании жидкости вперед перепадом давлений как в инертных опытах с пропиткой, а за счет удаления примесных газов, выделяющихся перед фронтом и тормозящих движение расплава.

Следующие две исследованные системы (**глава IV**) - смеси порошков Zr+Al, Ti+Si также являются типичными представителями «безгазовых» систем. Для того чтобы выяснить, горят ли эти системы по кондуктивному или конвективно-кондуктивному механизму, проводились те же опыты, что и для предыдущих смесей по изучению влияния продува, предварительной ТВО на скорость горения. Однако оказалось, что скорость горения практически не зависит от того, был ли включен или выключен форвакуумный насос. Дело в том, что изучаемые смеси содержат существенно меньше примесных газов, чем составы Ti+C и Ni+Al. Установить наличие конвективно-кондуктивного механизма горения в подобных системах удалось за счет использования газифицирующей добавки.

Графики зависимости скорости горения от отношения мольных долей исходных реагентов $[Al]/[Zr]$ показаны на **рис.6**. Как видно из рисунка, смеси на основе мелкодисперсного Zr (B-54), имели более высокую скорость горения (кривая 2). Качественный характер зависимости скорости горения от состава смеси соответствует литературным данным для прессованных образцов (кривая 3). ТВО исходных порошков в отличие от результатов со смесями Ni+Al уменьшала скорость горения на 0,5-1 мм/сек. (**табл. 4**).

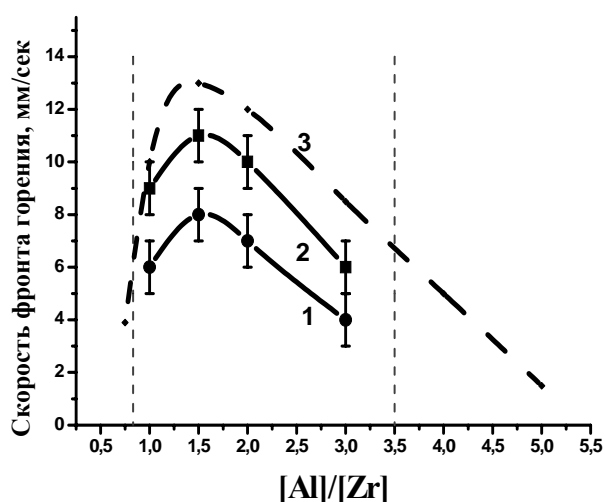


Рис.6. Зависимости скорости фронта горения смесей порошков Zr и Al от отношения мольных долей $[Al]/[Zr]$. Кривая 1 – смеси с Zr(Пцрк-1), кривая 2 – смеси с Zr(B-54), кривая 3 – литературные данные о горении прессованных образцов из порошков Zr и Al.

Таблица 4. Сравнение влияния наличия перепада давлений и предварительной ТВО на горение систем Zr+Al и Ni+Al

Состав	$\delta P > 0$	ТВО
Al (АСД-4)+Ni (ПНЭ-1)	Увеличивает	Увеличивает
Al (АСД-4)+Zr (B-54, Пцрк-1)	Не изменяет	Уменьшает

Для подтверждения гипотезы о том, что смеси порошков Zr и Al горят в соответствии с ККТГ, были осуществлены специальные эксперименты с введением газифицирующейся добавки - порошка буры. Как известно, бора (декагидрат тетрабората натрия, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) теряет кристаллизационную воду при 320–380°C. Следовательно, добавка буры равносильна увеличению количества примесных газов в исходной шихте.

Результаты измерения скоростей горения составов с добавкой буры приведены в **таблице 5**. Как следует из данных, приведенных в таблице, добавка буры приводит к появлению зависимости скорости горения от вакуумирования нижнего торца засыпки. Неожиданным результатом оказалось разное влияние добавки буры на «быстрогорящие» и «медленногорящие» смеси. Для состава Zr(Пцрк-1)+3Al скорость горения которого равна 6 мм/сек, добавка 1% буры привела к уменьшению скорости горения до 4 мм/сек. Для состава 2Zr(B-54)+3Al, скорость горения которого равнялась 11 мм/сек, добавка 1% буры привела к увеличению скорости горения до 13мм/сек.

Таблица 5. Влияние на скорость распространения фронта горения в смесях порошков Zr и Al введения 1% добавки буры и искусственно созданного перепада давления.

СОСТАВ	Скорость горения, мм/сек	
	$\delta P = 0$	$\delta P > 0$
Zr (Пцрк-1)+ Al (1:3) без добавки буры	6	6
Zr (Пцрк-1)+ Al (1:3) + 1% буры	4	6
Zr (В-54)+ Al (2:3) без добавки буры	11	11
Zr (В-54)+ Al (2:3) с + 1% буры	13	15

Эти факты находят следующее объяснение в рамках ККТГ (рис.3). В результате разложения буры изменяется давление газа как перед - P_f и за - P_b слоем расплава. Соотношение между количеством газа, выделившемся перед и за фронтом горения, зависит от времени нахождения буры в зоне прогрева, которое обратно пропорционально квадрату скорости горения. Поэтому для быстрогорящих составов, где степень газификации буры перед слоем расплава меньше, основное газовыделение происходит за слоем расплава, что приводит к увеличению скорости горения.

Уменьшение значения P_f путем вакуумирования нижнего торца образца, для составов с добавкой буры, должно приводить к увеличению скорости горения, что и наблюдалось в проведенных экспериментах.

Результаты экспериментов по измерению скоростей горения смесей 5Ti+3Si и Ti+Si сведены в таблицу 6.

Таблица 6. Влияние на скорость распространения фронта горения в смесях 5Ti + 3Si и Ti + Si введения 1% добавки буры, ТВО и искусственно созданного перепада давления.

СОСТАВ	Скорость горения, мм/сек	
	$\delta P = 0$	$\delta P > 0$
5Ti + 3Si	18	19
5Ti + 3Si с ТВО	16	17
5Ti + 3Si с добавкой 1% буры	26	28
Ti + Si	5,5	6,5
Ti + Si с добавкой 1% буры	11	17

Смесь Ti+2Si в условиях проведения экспериментов не горела.

Газифицирующая добавка (бура) ускоряет движение фронта горения, т.к. разлагается в основном за фронтом, из-за высокой скорости горения данной системы при всех соотношениях исходных компонентов. Также добавка 1% буры усиливает влияние искусственно созданного перепада давления в 1 атм. Таким образом, закономерности горения в последних двух системах также объясняются с точки зрения ККТГ, но обладают определенной спецификой в связи с заметно меньшим количеством примесных газов в исходной шихте.

Следующие две исследованные смеси (глава V) – оксидные системы $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$. В этих экспериментах кроме - буры, использовалась еще одна газифицирующая добавка - пищевая сода NaHCO_3 , которая теряет воду при нагревании до $140\text{—}160^\circ\text{C}$, а для уменьшения содержания влаги в исходной шихте применялась сушка.

Особенностью системы $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ являлось то, что полученный в процессе смешения компонентов состав состоял из легкоразрушаемых гранул, что позволяло изменять плотность засыпки с помощью ручной подпрессовки и, таким образом, изучать влияние изменения плотности на закономерности горения.

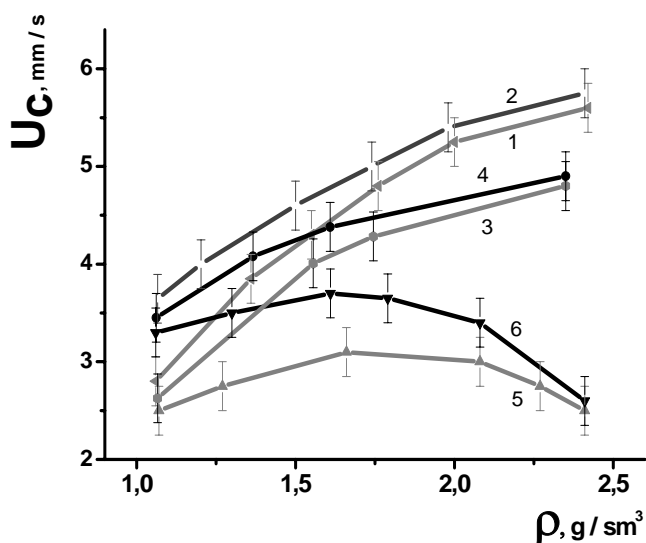


Рис.7. Результаты измерений скорости горения (U_c) от начальной плотности смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ (ρ) в зависимости от наличия и вида газифицирующей добавки, а также наличия ($\delta P > 0$) или отсутствия ($\delta P = 0$) спутного потока аргона. Две верхние кривые (1,2) - для составов без газифицирующих добавок, две средние кривые (3,4) - с добавкой соды, две нижние кривые (5,6) - с добавкой буры. Верхние кривые в каждой паре (четные) – при наличии перепада давлений ($\delta P > 0$).

Результаты измерений скорости горения (U_c) от начальной плотности смеси (ρ) для системы $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ представлены на **рис.7**. Как видно из рисунка при отсутствии газифицирующих добавок (кривые 1,2) с ростом плотности скорость горения монотонно возрастает с 2,8 до 5,6 мм/с при $\delta P = 0$ (кривая 1) и с 3,5 до 5,7 мм/с при $\delta P > 0$ (кривая 2). Добавка в исходную смесь 1% газифицирующей добавки буры в целом уменьшает скорость горения (кривые 5,6), но на зависимости скорость горения - плотность появляется характерный максимум, как при наличии, так и при отсутствии искусственно созданного перепада давлений. Добавка в шихту 1% от массы соды уменьшает скорость горения смеси (кривые 3,4), но скорость горения монотонно растет с увеличением плотности (экстремума нет). Различие скоростей распространения фронта горения, с продувом и без, связано с влиянием потока инертного газа на примесные газы, выделяющиеся в зоне расплава (**рис.3**), тормозящие его движение и, в соответствии с представлениями ККТГ, фронт волны горения. С увеличением плотности и соответствующим уменьшением газопроницаемости образца, эта разница уменьшается. Возникновение максимума на зависимости «скорость горения –

плотность» при добавке буры (кривые 5,6, **рис.7**) в рамках ККТГ можно объяснить повышением давления примесных газов перед фронтом, уменьшающим скорость горения. Отсутствие максимума на зависимости скорость горения-плотности при добавке соды (кривые 3,4 на **рис.7**) можно объяснить тем, что в условиях ручной подпрессовки, для этой добавки не удалось достигнуть соответствующих значений плотностей из-за меньшей величины газовой выделению у этой добавки.

Результаты экспериментов по измерению скоростей горения смесей $70\%(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})+30\%\text{Al}_2\text{O}_3$ приведены в **таблице 7**.

Таблица 7. Влияние на скорость распространения фронта горения в смесях $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+30\%\text{Al}_2\text{O}_3$ продувки, введения 1% добавки буры, соды и сушки.

СОСТАВ	СКОРОСТЬ мм/сек	
	$\delta P = 0$	$\delta P > 0$
$\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+30\%\text{Al}_2\text{O}_3$	18	19
$\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+30\%\text{Al}_2\text{O}_3+1\%$ буры	16	17
$\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+30\%\text{Al}_2\text{O}_3+1\%$ соды	26	28
$\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+30\%\text{Al}_2\text{O}_3$ с просушкой	5,5	6,5

Как видно из данных таблицы скорость горения при продуве образца заметно возрастает. Независимо от наличия или отсутствия искусственно созданного перепада давлений увеличение массовой доли газифицирующих добавок (бура, сода) в составе смеси приводит к уменьшению скорости горения. Добавка буры приводит к большему "торможению" скорости горения, чем добавка соды, а предварительное просушивание смеси приводит к увеличению скорости горения, и уменьшению влиянию продува.

Смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$ является довольно гигроскопичной. Согласно ТУ содержание влаги в Fe_2O_3 может достигать до 1 масс. %. Адсорбированную в исходной шихте воду можно рассматривать как газифицирующую добавку, так как количество пара, образующееся при испарении воды, сопоставимо с массой газифицирующих добавок в опытах с содой и бурой, о чем свидетельствуют экспериментальные данные о влиянии предварительной сушки исходной смеси на скорость горения. Из-за малого количества адсорбированной влаги, объяснить влияние сушки на скорость горения в рамках кондуктивной модели невозможно. Однако, в соответствии с представлениями ККТГ, сушка уменьшает количество влаги и, соответственно, давление пара перед слоем расплава и, тем самым, увеличивает скорость горения. Можно предположить, что и для других гигроскопичных систем, при горении которых образуется слой расплава, влияние просушивания исходной смеси на закономерности горения объясняется с единых позиций в рамках ККТГ: адсорбированную воду можно рассматривать как источник примесных газов, влияющих на скорость движения расплава (скорость горения).

ВЫВОДЫ

- Создан измерительный комплекс для изучения горения с одновременной видеосъемкой и фиксацией показаний термопар и динамических характеристик газового потока, и разработаны методики, позволяющие идентифицировать механизм горения гетерогенных смесей: кондуктивный или конвективно-кондуктивный.
- При помощи разработанных методик изучены закономерности горения нескольких типичных «безгазовых» систем разных классов, а именно, систем «металл-неметалл» Ti+C, Ti+Si, «металл-металл» Al+Ni, Zr+Al, оксидных систем Cr₂O₃+Al, Fe₂O₃+Al. Полученные результаты свидетельствуют о реализации кондуктивно-конвективного механизма горения во всех этих системах.
- Показано, что продув инертным газом существенно ускоряет горение в системах с повышенным количеством примесных газов в исходной шихте (Al+Ni, Ti+C, Cr₂O₃+Al и Fe₂O₃+Al). Предварительная термовакuumная обработка, сушка уменьшают влияние продува. Для систем с малым газовыделением (Zr+Al, Ti и Si) влияние продува проявляется при введении газифицирующих добавок.
- С позиций ККТГ даны качественные объяснения влияния основных определяющих параметров: величины потока инертного газа, газопроницаемости исходной шихты, газифицирующих добавок, предварительной термовакuumной обработки (ТВО), предварительной сушки исходной шихты на закономерности горения гетерогенных конденсированных систем.
- Проведенные исследования показали, что для оптимизации процессов получения тугоплавких неорганических материалов в режиме технологического горения необходимо установить, горит ли данный состав по кондуктивному или кондуктивно-конвективному механизму и в соответствии с этим выбирать способы управления СВС процессом.

Список работ, опубликованных по теме диссертации.

1. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Костин С. В., Брауэр Г. Б. Закономерности горения смесей $Ti+0.5C$ и $Ti+C$ насыпной плотности в спутном потоке инертного газа // Физика горения и взрыва, 2009, № 1, С. 30–37.
2. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Брауэр Г. Б., Костин С. В. Закономерности горения смесей $Ni+Al$ насыпной плотности в потоке инертного газа // Химическая Физика и Мезоскопия, 2008, № 2, С. 135–145.
3. Сеплярский Б. С., Брауэр Г. Б., Костин С. В. Закономерности горения смесей $Zr+Al$ насыпной плотности в потоке инертного газа // Химическая Физика и Мезоскопия, 2008, № 4, С. 410–418.
4. Seplyarskii B. S., Brauer G. B., Kostin S. V. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas: 4. $Ti-Si$ and $Zi-Al$ Systems // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008, № 3, P. 199–205.
5. Сеплярский Б. С., Костин С. В., Брауэр Г. Б. Динамические режимы горения слоевой системы $Ti-(Ti+0,5C)$ в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва, 2008, № 5, С. 613–626.
6. Seplyarskii B. S., Brauer G. B., Tarasov A. G. Combustion of Cr_2O_3+Al Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 5. Effect of Green density // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, № 1, P. 42–45.
7. Brauer G. B., Tarasov A. G., Seplyarskii B. S. Combustion of Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 6. $Fe_2O_3+2Al+30\%Al_2O_3$ Mixtures // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2009, № 3, P. 157–161.
8. Seplyarskii B. S., Vadchenko S. G., Brauer G. B., Kostin S. V. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 1. The $Ni-Al$ System Mixtures // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008, № 2, P. 112–116.
9. Seplyarskii B. S., Vadchenko S. G., Kostin S. V., Brauer G. B. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 2. The $Ti-C$ System // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008, № 2, P. 117–120.