

мерной. Движение инертного тела в процессе упругой разгрузки так же, как и для модели 2, описывается уравнением колебаний:

$$my'' + gy + |\tau_{\text{тр}}| \operatorname{sign} y' = 0,$$

где y — отклонение тела от положения равновесия; m — масса инертного тела и g — жесткость пружины, отнесенные к единице площади контакта с ВВ. Тепловая задача записывается так же, как и для модели 2. В безразмерном виде математические задачи для моделей 2 и 3 тождественны, т. е. модель 3 сводится к модели 2. Только определяющий безразмерный критерий v будет иметь несколько иной вид:

$$v = (1 - \alpha_{\text{т.п}}) \frac{(\tau_{\text{тр}}^0)^2}{g(T_{\text{п.п}} - T_0)} \left[\frac{g}{(\lambda_{1c} \rho_1)^2 m} \right]^{1/4}. \quad (6)$$

Характерные величины:

$$t_{\text{м}} = \sqrt{m/g}, \quad y_0 = \tau_{\text{тр}}^0/g, \quad v_{\text{м}} = \tau_{\text{тр}}^0 \sqrt{1/gm}.$$

Если применить эти соотношения для оценки возможности образования очагов разогрева за счет упругой разгрузки энергии сжатия стальных роликов в условиях копровых испытаний, то получим результаты, аналогичные результатам для модели 2. Для оценки возможности образования очагов разогрева за счет упругой энергии сжатия ВВ необходимо в выражении (6) вместо характеристик инертного тела подставить характеристики ВВ и заменить $(1 - \alpha_{\text{т.п}})$ на $\alpha_{\text{т.п}}$.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
14/Х 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев. Инициирование твердых ВВ ударом. М., «Наука», 1968.
2. Г. А. Афанасьев. Второй Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. (Автореф. докл.). Черноголовка, 1969.
3. А. П. Амосов, С. А. Бостанджиян, В. С. Козлов. ФГВ, 1972, 8, 3, 362.
4. А. П. Амосов, С. А. Бостанджиян, Ж. А. Зиненко. Докл. АН СССР, 1973, 209, 6, 1361.
5. А. П. Амосов. Докл. АН СССР, 1973, 212, 3, 569.
6. А. П. Амосов, С. А. Бостанджиян и др. ФГВ, 1976, 12, 1, 59.
7. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 299.
8. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М., «Наука», 1966.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов

В литературе описаны режимы безгазового горения с образованием твердого [1—4] и жидкого продукта [5].

В данной работе экспериментально исследуется более общий по агрегатному состоянию продукта случай. Он включает в себя не только отмеченные выше предельные случаи, но и переходную двухфазную область.

Необходимое условие экспериментального исследования — измерение наибольшей температуры, развивающейся при горении. В качестве объекта исследования выбрана система Ni—Al эквимолярного состава, образующая при горении моноалюминид никеля NiAl [6, 7]. Предварительный анализ показал, что она является удобной моделью для решения поставленной задачи.

Методика эксперимента

В работе использовались порошки алюминия (АСД-4) с размерами частиц 1—5 мкм и никеля (электролитического) с размерами частиц менее 45 мкм. Из порошков готовились смеси, содержащие по весу 68,5% Ni и 31,5% Al (эквимолярный состав) и смеси, разбавленные конечным продуктом (NiAl) до 46% по весу. Размер частиц разбавителя менее 90 мкм. Порошки перемешивались в фарфоровом барабане в течение 6—8 ч, затем из смесей прессовались цилиндрические таблетки диаметром до 40 мм, относительной плотности 0,6. Опыты проводились в среде аргона при 1 ата. Вертикально стоящий образец поджигался тонкой вольфрамовой спиралью, которая от кратковременного электрического импульса перегорала и воспламеняла порошкообразную смесь того же состава, подсыпаемую на торец таблетки. В нижнем торце таблетки высверливалось отверстие диаметром 3—5 мм и глубиной 10—20 мм, в которое вводилась термопара. Спай термопары касался образца. Термопара сваривалась из вольфрам-рениевой проволоки (ВР-5, ВР-20) диаметром 100 мкм.

Поскольку основное внимание уделялось максимальной величине температуры горения, а не профилю температуры, то толщина термопары существенного значения не имела. Температура регистрировалась шлейфным осциллографом Н-107 с гальванометром МОО4-0,3. В цепи термопара — осциллограф устанавливался термопарный усилитель. Одновременно с замером температуры методом фоторегистрации измерялась скорость горения. В некоторых опытах образец перед воспламенением предварительно нагревался. Для этого использовалась цилиндрическая печь сопротивления с узкой продольной щелью для фоторегистрации. Продукты горения исследовались с помощью рентгенофазового анализа.

Для выбора условий, обеспечивающих адиабатичность горения, в работе исследовалась зависимость температуры горения от диаметра образца. Оказалось, что при малом разбавлении ($\sim 20\%$ NiAl) режим горения можно считать адиабатическим, если диаметр равен 20 мм, при сильном разбавлении ($\sim 40\%$ NiAl), если диаметр равен 40 мм.

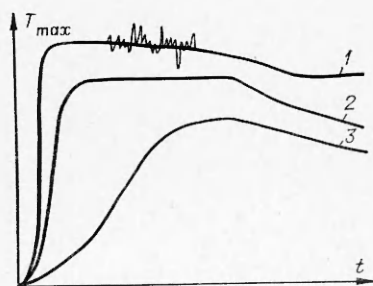


Рис. 1. Типичные осциллограммы, полученные при горении образцов в различных условиях.
1 — $T_{\max} > T_{\text{пл}}$; 2 — $T_{\max} = T_{\text{пл}}$;
3 — $T_{\max} < T_{\text{пл}}$.

Результаты экспериментов

На рис. 1 показаны типичные осциллограммы, полученные при горении образцов; начало отсчета времени выбрано произвольно. На рис. 1, 1, 2 видны горизонтальные участки, соответствующие плавлению и кристаллизации продукта горения. В случае плавления образцов ($T_r > T_{\text{пл}}$) часто наблюдаются искажения, обрывы следов термограмм, связанные, по-видимому, с взаимодействием расплавленного продукта с термопарой. Такие искажения наблюдаются,

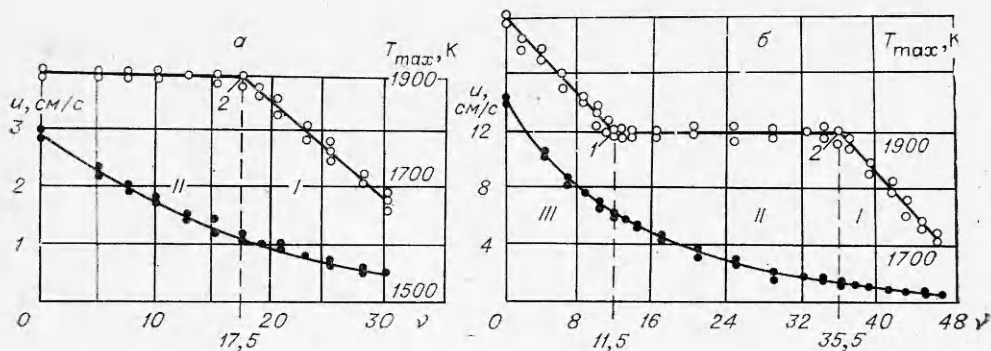


Рис. 2. Зависимость скорости горения u и максимальной температуры T_{\max} от концентрации разбавителя ν .
а) $T_n = 298$ К; б) $T_n = 740$ К.

как правило, после достижения T_{\max} и полностью устраняются применением кварцевых капилляров. На рис. 2, 3 представлены зависимости скорости горения u и T_{\max} от весовой концентрации разбавителя ν при $T_n = T_{\text{номн}}$ и $T_n = 740$ К, а также от T_n при $\nu = 0$ (T_n — начальная температура образца).

Для иллюстрации плавления приведены фотографии (рис. 4) образцов, полученных в разных условиях. Полное расплавление продукта наблюдается в условиях, отвечающих точкам излома 1 на рис. 2, б и 3. Необходимо отметить, что фазовый состав конечного продукта практически не меняется и соответствует соединению NiAl. Лишь при сильном разбавлении ($\nu \geq 30\%$) и малом диаметре образцов (~ 15 мм) появляется небольшое количество фазы Ni_2Al_3 (преимущественно у поверхности образцов). Анализ экспериментальных данных приводит к следующим выводам:

- 1) температура горения эквимолярной смеси Ni+Al в обычных условиях ($\nu = 0$, $T_n = T_{\text{номн}}$) равна температуре плавления NiAl (1910 К);
- 2) в широком интервале изменения ν и T_n температура горения не изменяется, оставаясь равной $T_{\text{пл}}$. Кривые зависимостей $T_g(\nu)$ и $T_g(T_n)$ имеют перегибы и характерные горизонтальные участки (с $T_g = T_{\text{пл}}$). В точке 1 (рис. 2, б, 3) происходит исчезновение твердой фазы и наблюдается переход в однофазную область (III) с жидким продуктом горения (это подтверждается и изменением внешнего вида образца); в точке 2 (рис. 2, а, б) происходит исчезновение жидкой фазы и наблюдается переход в однофазную область (I) с твердым продуктом; промежуточная область (II) характеризуется наличием как твердого, так и жидкого продукта¹;
- 3) характер зависимостей $u(\nu)$ и $u(T_n)$ плавный во всем интервале значений ν и T_n ;
- 4) зависимость u от T_g (рис. 5) носит приближенно универсальный характер, так как точки при различных значениях ν и T_n ложатся на единую кривую, которая претерпевает скачок при $T_g = T_{\text{пл}}$.

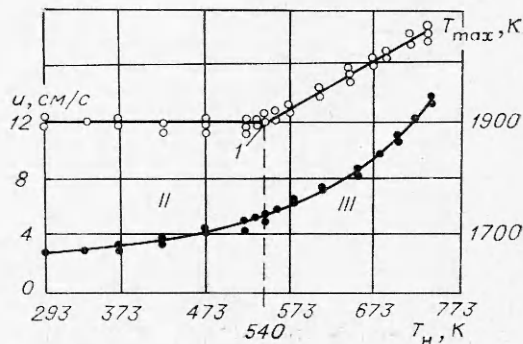


Рис. 3. Зависимость скорости и максимальной температуры горения от начальной температуры ($\nu = 0$).

¹ Основным подтверждением этого служит только изменение температуры; количество жидкой и твердой фаз в продукте горения экспериментально не определялось.

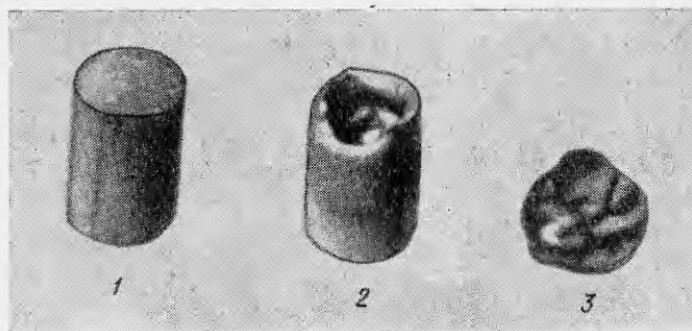


Рис. 4. Образцы, сгоревшие при $v=0$ и T_H , равной 298 К (1), 530 К (2) и 540 К (3).

Особенности безгазового горения в условиях, приводящих к образованию твердых и жидких продуктов

Наиболее интересно в результате эксперимента выяснить область, в которой температура горения постоянна, а скорость горения сильно (в несколько раз) изменяется. В теории безгазового горения этот случай не описан. Экспериментальные данные и качественные соображения приводят к следующей структуре адиабатической волны горения (рис. 6). В ней можно выделить две характерные зоны.

В зоне I происходит саморазогрев вещества до $T_{пл}$ и лишь частичное превращение вещества (с максимальным значением глубины превращения $\eta_{пл}$). Эта зона определяет скорость распространения волны (на рис. 6 к ней отнесен и прогретый слой).

Зона II характеризуется постоянством температуры, которая равна $T_{пл}$. Химическая реакция в ней продолжается и протекает интенсивно. Однако все тепловыделение² расходуется на плавление продукта, образовавшегося в зоне I. Процессы, происходящие в этой зоне, на скорость горения не влияют (так же, как и в различного рода зонах догорания) [3, 4].

Таким образом, модель рассматриваемого процесса относится к категории элементарных моделей горения II рода, характеризующихся неполной превращением вещества в ведущей зоне [8].

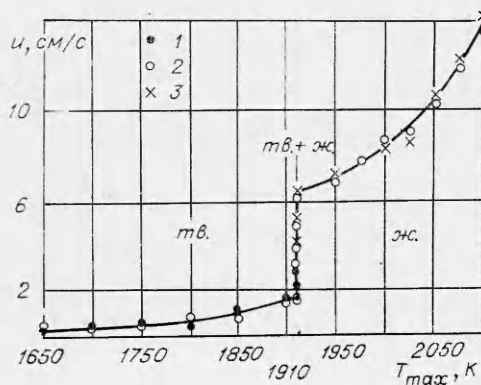


Рис. 5. Зависимость скорости горения от максимальной температуры.
1 — $T_H = 298$ К, $v = \text{var}$; 2 — $T_H = 740$ К, $v = \text{var}$; 3 — $T_H = \text{var}$, $v = 0$.

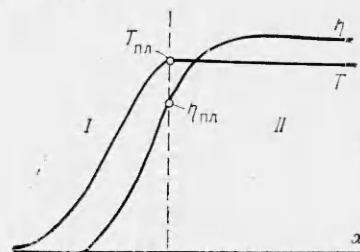


Рис. 6. Структура адиабатической волны горения ($T_H = T_{пл}$).

² И экспериментальные результаты и качественный анализ относятся к случаю, когда теплотери в окружающую среду несущественны.

Для таких моделей, как следует из [8],

$$u^2 = \frac{\lambda}{Q\rho} \frac{RT_s^2}{E} k_0 e^{-E/RT_s} \varphi(\eta_s),$$

где T_s — температура поверхности; η_s — глубина превращения на поверхности; λ — коэффициент теплопроводности, кал/(см·с·град); Q — теплота образования продукта, ккал/моль; ρ — плотность, г/см³; E — энергия активации, ккал/моль; k_0 — предэкспонент (1/с для реакции нулевого порядка). Конкретный вид $\varphi(\eta_s)$ зависит от кинетического закона тепловыделения при протекании химической реакции (например, для реакции нулевого порядка $\varphi(\eta_s) = 2\eta_s^{-1}$ [8]).

Для рассматриваемого случая

$$T_s = T_{пл},$$

$$\eta_s = \eta_{пл} = \bar{c} (T_{пл} - T_n) / (1 - \nu) Q.$$

Более точное значение $\eta_{пл}$ следует определять из выражения:

$$(1 - \eta_{пл}) \{ [\Delta H_{Ni}(T_{пл}) - \Delta H_{Ni}(T_n)] + [\Delta H_{Al}(T_{пл}) - \Delta H_{Al}(T_n)] \} + (\eta_{пл} + m) [\Delta H_{NiAl}(T_{пл}) - \Delta H_{NiAl}(T_n)] = Q\eta_{пл} \quad (1)$$

($m = \nu / (1 - \nu)$), учитывающего зависимость теплоемкости смеси от ν и T . Так как в (1) зависимость $c_p(T)$ для NiAl неизвестна, применение этого выражения также дает приближенное значение $\eta_{пл}$.

При нахождении $\eta_{пл}$ использовались имеющиеся в литературе данные по теплосодержанию отдельных элементов, а для определения энтальпии образования моноалюминида никеля использовалось выражение $c_p = 11,64 + 1,23 \cdot 10^{-3} T$. Эта зависимость была получена по двум точкам — 293 и 1910 К. Теплоемкость NiAl при комнатной температуре определена экспериментально и равна $11,6 \pm 0,3$ кал/(г·моль). В точке плавления (1910 К) теплоемкость считалась равной $7n$ [10], где n — число атомов в соединении.

Как видно из табл. 1, значения $\eta_{пл}$ приближаются к единице (0,93) в точке перегиба 2 (см. рис. 2, а). Используя $u(\eta_{пл})$, можно экспериментально определить вид зависимости $\varphi(\eta_s)$. Критерием справедливости предложенной модели горения может служить однозначная зависимость u от η_s , справедливая для любых значений ν и T_n , входящих в η_s . В табл. 1 приведены результаты расчета η_s , а на рис. 7 зависимость u от η_s , которую можно считать однозначной и представить формулой.

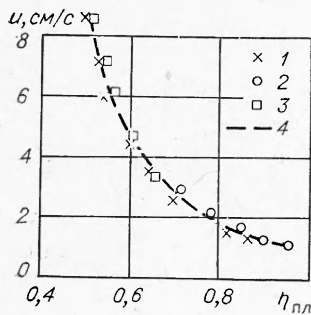
$$u = a\eta_s^{-m},$$

где $a = 1$, $m = 3$.

Отметим, что при построении этой зависимости были использованы экспериментальные точки, относящиеся не только к двухфазной (тв.+ж.), но и к чисто жидкофазной области ($T_n > 540$ К, $\nu = 0$), так как рассматриваемая модель должна быть справедлива и в некотором интервале при $T_r > T_{пл}$. В этом случае поток тепла от продукта горения в ис-

Таблица 1
Результаты расчета $\eta_{пл}$

T_n , К	ν	u , см/с	$\eta_{пл}$	
740	5,75	8,7	0,48	
	8,62	7,2	0,50	
	11,5	6,0	0,53	
	17,5	4,6	0,59	
	21,0	3,6	0,63	
	25,0	2,6	0,68	
	33,5	1,6	0,81	
	35,5	1,5	0,85	
	17,5	1,2	0,93	
	15,0	1,3	0,90	
298	10,0	1,7	0,83	
	5,0	2,3	0,76	
	0	3,0	0,71	
400	0	3,5	0,65	
	500	0	4,7	0,6
	540	0	6,2	0,56
	600	0	7,2	0,53
	650	0	8,6	0,5



ходную смесь расходуется полностью на плавление образовавшегося в зоне I (см. рис. 6) твердого продукта и в нагреве смеси до $T_{пл}$, определяющей скорость горения, не участвует. Предельный режим чисто жидкофазного горения следует ожидать при $T_r \gg T_{пл}$.

Рис. 7. Зависимость скорости горения от $\eta_{пл}$.
 1 — $T_H = 740$ К, $v - var$; 2 — $T_H = 298$ К, $v - var$; 3 — $T_H - var$, $v = 0$; 4 — $u = a\eta_s^{-m}$.

Об определении некоторых термодинамических параметров моноалюминида никеля из опытов по горению

Непосредственное измерение в опытах температуры горения и ее зависимости от v и T_H позволяет определить некоторые термодинамические величины, характеризующие продукт горения (NiAl). Из экспериментальных данных можно определить температуру и теплоту плавления NiAl. Уже отмечалось, что $T_r = T_{пл}$. Полученное значение $T_{пл} = 1910-1920$ К хорошо согласуется с литературными данными ($T_{пл} = 1911$ К) [11].

Для точек излома 1 и 2 (см. рис. 2, б) можно записать:

$$\int_{T_H}^{T_{пл}} c(T) dT = (1 - v'') Q,$$

$$\int_{T_H}^{T_{пл}} c(T) dT = (1 - v') Q - L_{пл},$$

где v'' соответствует переходу в область твердой фазы (точка 2), v' — переходу в область жидкой фазы (точка 1); $L_{пл}$ — теплота плавления продукта; Q — теплота образования продукта. Отсюда

$$L_{пл} = (v'' - v') Q.$$

Из рис. 2, б следует, что $v'' = 0,355$ и $v' = 0,115$. Учитывая, что $Q = 28,2$ ккал/моль [12], получаем $L_{пл} = 6,7$ ккал/моль.

В литературе нет данных о теплоте плавления соединения NiAl. Однако в работе [11] указывается, что в случае упорядоченных соединений (к каковым относится и NiAl) в первом приближении $L_{пл}$ можно считать равной сумме теплот плавления исходных компонентов. Для NiAl $L_{пл} = 6,7$ ккал/моль, что в точности равно экспериментальному значению.

Из экспериментальных данных можно также определить средние значения теплоемкостей в области высоких температур.

Основное термодинамическое соотношение для температуры горения имеет вид

$$\int_{T_H}^{T_r} c(T) dT = (1 - v) Q - \mu L_{пл},$$

где μ — доля жидкой фазы, $\mu = 0$, если $T_r < T_{пл}$; $\mu = 1$, если $T_r > T_{пл}$. Дифференцируя это выражение по v или T_H , можно получить

$$\alpha = \partial T_r / \partial v |_{T_H = \text{const}} = Q / c(T_r), \quad \beta = \partial T_r / \partial T_H |_{v = \text{const}} = -c(T_H) / c(T_r).$$

Определяя α и β из экспериментов и задавая на основе литературных данных Q или $c(T_n)$, можно определить $c(T_r)$, т. е. методом горения можно изучать температурные зависимости теплоемкости в области высоких температур. Учитывая, однако, трудности строгого определения зависимостей α и β от температуры в реальных условиях эксперимента, ограничимся нахождением средних значений теплоемкости.

Результаты расчетов представлены в табл. 2. В расчетах использовалось значение $Q=28,2$ ккал/моль [12]. При обработке рис. 3 полагалось $c(T_r)=16,6$ кал/(моль·град), а определялось значение $c(T_n)$.

Таблица 2

Расчет теплоемкостей NiAl					
Номер рисунка	Температурный интервал, К	$\bar{\alpha}$	β	Фаза	\bar{c} , (кал/моль × град)
2, б	1910—2105	1695	—	ж.	16,6
2, б	1710—1910	1904	—	тв.	14,7
2, а	1685—1910	1880	—	тв.	15,0
3	540—740	—	0,77	тв.	12,8

В справочной литературе не удалось найти данных по теплоемкости для моноалюминида никеля. Однако полученные данные хорошо согласуются с теоретическими значениями, полученными по формулам [10]: $c_{тв}$ при $T=T_{пл}$ равно $7n=14$ кал/(моль·град), $c_{ж}=8n=16$ кал/(моль·град). Согласно теории, теплоемкость в жидкой фазе практически не зависит от температуры, поэтому определенное из экспериментов значение имеет смысл точного значения, а не средней величины.

Итак, в данной работе рассмотрен вопрос о влиянии плавления продукта на закономерности безгазового горения на примере эквивалентной смеси никеля с алюминием. Это позволило обнаружить новую элементарную модель горения и определить некоторые теплофизические константы в высокотемпературной области. Приемы, предложенные в работе, могут быть распространены и на другие системы, у которых температура горения равна температуре плавления продукта.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
14/VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мерзханов. Archives of combustion processes, 1974, 1.
2. А. Г. Мерзханов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений. Отчет ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1970.
3. А. П. Алдушин, А. Г. Мерзханов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1972, 204, 5.
4. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мерзханов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4.
6. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итти и др.— В сб.: Теория и технология металлотермических процессов. Новосибирск, «Наука», 1974, с. 117—123.
7. Г. В. Самсонов, В. А. Неросов, В. А. Подергин.— В сб.: Теория и технология металлотермических процессов. Новосибирск, «Наука», 1974, с. 123—128.
8. А. Г. Мерзханов. Combustion and Flame, 1969, 13, 2.
9. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965.
10. У. Д. Верятин, В. П. Маширев и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.
11. Интерметаллические соединения. М., «Мир», 1970.
12. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.