

ходе предела приводит к его некоторому смещению. Возникающие при этом особенности получили название вырожденного взрыва. Влияние молекул HF на реакцию фторирования водорода проявляется в уменьшении скорости процесса разветвления по мере накопления HF, который вследствие достаточно слабой температурной зависимости константы скорости разветвления и большой эффективности в уводе колебательной энергии, как следует из изложенного, кардинальным образом влияет на картину предельных явлений.

Поступила в редакцию
11/IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, А. Е. Шилов. Кинетика и катализ, 1965, 6, 977.
2. Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин. Докл. АН СССР, 1971, 198, 634.
3. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. ФГВ, 1976, 12, 6, 896.
4. R. G. Albright, A. F. Dodonov et al. J. Chem. Phys., 1969, 50, 3632.
5. А. Ф. Додонов, Г. К. Лавровская и др. Докл. АН СССР, 1971, 198, 622.
6. J. C. Polanyi, B. V. Woodall. J. Chem. Phys., 1972, 57, 1574.
7. J. C. Polanyi, I. I. Sloan. J. Chem. Phys., 1972, 57, 4988.
8. Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин. Кинетика и катализ, 1969, 10, 32.
9. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. Докл. АН СССР, 1977, 233, 1118.
10. L. S. Blair, W. D. Breshears, G. L. Shoott. J. Chem. Phys., 1973, 59, 1582.
11. J. E. Dove, H. Teitelbaum. Chem. Phys., 1974, 6, 431.
12. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1975.

О МЕХАНИЗМЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В СМЕСЯХ ТИТАНА С БОРОМ

*Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов,
В. А. Селезнев
(Черноголовка)*

В работах [1—3] показана экспериментально возможность измерения температуры самораспространяющейся волны синтеза (СВС) спектрально-оптическими методами и на примере смесей титана с сажей изучены зависимости температуры и скорости распространения волны синтеза от соотношения металла и неметалла (коэффициент α), размера частиц титана r , плотности образцов ρ и содержания инертного разбавителя σ в исходной смеси. Показано, что скорость распространения волны горения u системы титан — углерод однозначно связана с максимальной температурой горения смеси. Цель настоящей работы — проведение аналогичных исследований для системы титан — бор, имеющий большое практическое значение для получения боридов титана методом СВС [4, 5].

Механизм горения смесей титана с бором исследовался рядом авторов. В работах [6—9] с помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что в режиме горения смесей титана с бором получаются бориды различных модификаций [TiB, TiB₂, Ti₃B₄], однако из-за отсутствия методов анализа боридов титана на свободный бор не удалось определить полноту сгорания. В [6, 10] предложена методика расчета адиабатической температуры волны синтеза в зависимости от α и σ в предположениях полноты сгорания и отсутствия теплотерь. Однако

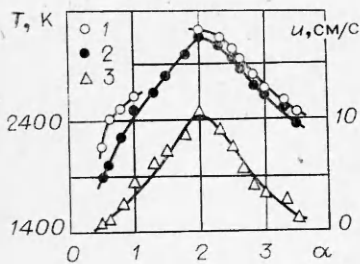


Рис. 1. Зависимость расчетной [6, 7] адиабатической $T_{ад}$ (1), экспериментально измеренной T_{max} (2) температур и скорости распространения u волны горения (3) смеси Ti— α B от коэффициента α .

в ряде случаев расчетные значения адиабатических температур горения существенно отличаются от величины истинной температуры, развиваемой в волне синтеза [3].

Прессованные образцы сжигались в бомбе постоянного давления в среде аргона при давлении 10 атм. Диаметр образцов с относительной плотностью 0,6 составлял 15 мм. Использовался титан марки ПТС с исходным размером частиц не более 280 мкм и аморфный бор чистоты 97% с размером частиц не более 1 мкм. Скорость горения определялась фотографическим методом [11], а температура измерялась спектрально-оптическим методом [1, 2, 11] с погрешностью не более $\pm 80^\circ\text{C}$.

Влияние коэффициента α на максимальную температуру волны синтеза и скорость ее распространения

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости максимальной температуры T_{max} , развиваемой в волне синтеза системы титан — бор, и скорости u ее распространения¹ по образцу в зависимости от соотношения металла и неметалла в исходной смеси (титан полидисперсный). Всю область исследования можно разбить на три части: 1) $0,5 \leq \alpha \leq 1$; 2) $1 < \alpha < 2$; 3) $2 \leq \alpha \leq 3,5$. Первая и вторая характеризуются ростом максимальной температуры с увеличением α , а третья — уменьшением T_{max} с ростом α . Характер изменения скорости распространения волны синтеза u в зависимости от α подобен изменению максимальной температуры. Каждая из областей, согласно [8], характеризуется определенным составом конечного продукта. В первой области конечными продуктами являются TiB и непрореагировавший титан, во второй области — все боридные фазы: TiB, TiB₂ и Ti₃B₄. При $\alpha = 1$ основной продукт состоит из TiB с небольшими примесями TiB₂ и Ti₃B₄; при $\alpha = 2$ — однофазный продукт TiB₂. В третьей области образуются TiB₂ и непрореагировавший бор.

В первой и третьей областях изменение температуры, по-видимому, связано с наличием не вступающих в реакцию соответственно титана и бора, при этом экспериментально измеренные значения максимальных температур близки к расчетным. Во второй области увеличение температуры, по-видимому, вызвано образованием высокотемпературной фазы TiB₂ во фронте горения. Отсутствие данных о количественном соотношении образующихся боридных фаз (TiB, TiB₂, Ti₃B₄) в этой области не позволяет рассчитать адиабатические температуры для этих значений α .

При горении титана с бором на температурных профилях могут наблюдаться изотермические участки. Так, при изменении $0,65 \leq \alpha \leq 0,75$ изотермический участок ($T \approx 1900$ К), по-видимому, соответствует плавлению титана ($T_{пл} = 1950$ К). При $\alpha = 0,65$ ($T_{max} = 2100$ К) ширина его составляет 0,6 мм, при $\alpha = 0,75$ ($T_{max} = 2200$ К) — 0,3 мм. Согласно теоретическому анализу [12, 13], возможно, что в этом случае имеет место элементарный механизм горения второго рода, когда фазовый переход осуществляется в режиме химического превра-

¹ Зависимость u от α для системы титан — бор исследовалась ранее в [7].

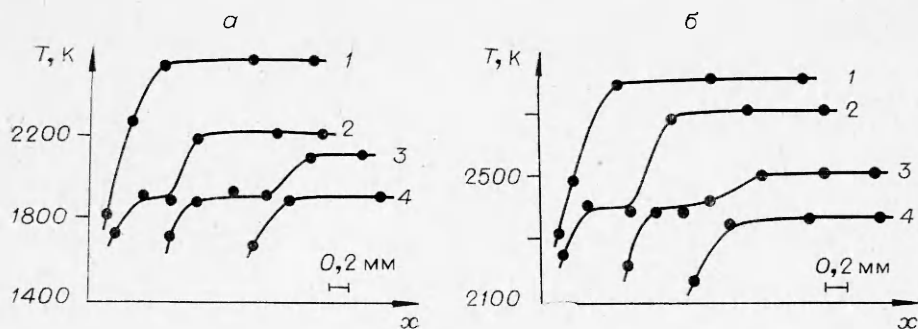


Рис. 2. Распределение температуры по волне горения состава Ti- α B при различных α ($r \leq 45$ мкм).
 α равно: а) 1 — 1, 2 — 0,75, 3 — 0,65, 4 — 0,5; б) 1 — 2,6, 2 — 2,8, 3 — 3,3, 4 — 3,5.

щения. На рис. 2, а представлено распределение температуры при различных α . При $\alpha = 0,5$ температура горения ограничивается температурой плавления титана ($T_{\max} = 1900$ К); при $\alpha = 1$, по-видимому, имеет место элементарный механизм горения первого рода, когда фазовый переход осуществляется в режиме Стефана.

Согласно [12], глубина превращения ($\eta_{\text{пл}}$) в начале фазового перехода определяется из выражения (табл. 1)

$$(1 - \eta_{\text{пл}})\Delta H_{\text{B}}(T_{\text{пл}}) + (1 - \eta_{\text{пл}} + m)\Delta H_{\text{Ti}}(T_{\text{пл}}) + \eta_{\text{пл}}\Delta H_{\text{TiB}}(T_{\text{пл}}) = Q\eta_{\text{пл}},$$

где $m = (1 - \alpha)/\alpha = v/(1 - v) \cdot \mu_{\text{TiB}}/\mu_{\text{Ti}}$; μ — молекулярный вес; v — доля избыточного титана в исходной смеси. Из табл. 1 видно что $\eta_{\text{пл}}$ уменьшается с увеличением α . Зависимость $u(\eta_{\text{пл}})$ можно считать однозначной и представить формулой

$$u = a \cdot \eta_{\text{пл}}^{-m}, \quad (1)$$

где $a = 0,03$ см/с, $m = 5$. Значению $m = 5$ согласно [12], соответствует вид кинетической функции $\varphi(\eta) \sim \eta^{-3}$, т. е. имеет место степенной закон взаимодействия компонентов.

Исследования показали, что при $2,8 \leq \alpha \leq 3,3$ на температурных профилях (см. рис. 2, б) также имеются изотермические участки ($T \approx 2400$ К), по-видимому, соответствующие плавлению бора ($T_{\text{пл}} = 2450$ К). При $\alpha = 2,8$ ($T_{\max} = 2700$ К) ширина изотермического участка составляет 0,4 мм, при $\alpha = 3,3$ ($T_{\max} = 2500$ К) — 0,5 мм. При $\alpha = 3,5$ и 2,6 изотермические участки не наблюдаются (см. рис. 2, б). В первом случае температура горения ограничивается температурой плавления бора ($T_{\max} = 2400$ К), во втором, по-видимому, имеет место механизм горения первого рода, когда фазовый переход осуществляется в режиме Стефана. Глубина превращения в начале фазового перехода в данном случае определяется из выражения (табл. 2)

Таблица 1

α	$v, \%$	$u, \text{см/с}$	$\eta_{\text{пл}}$
0,65	30,52	1,3	0,75
0,68	27,74	1,5	0,73
0,7	25,91	1,6	0,71
0,73	23,18	1,8	0,70
0,75	21,38	2,1	0,68

Таблица 2

α	$v, \%$	$u, \text{см/с}$	$\eta_{\text{пл}}$
2,8	11,06	4,0	0,81
2,9	12,28	3,9	0,83
3,0	13,46	3,5	0,85
3,1	14,61	3,2	0,87
3,2	15,73	3,0	0,89
3,3	16,81	2,7	0,91

$$(1 - \eta_{\text{пл}}) \Delta H_{\text{Ti}}(T_{\text{пл}}) + (2 - 2 \cdot \eta_{\text{пл}} + m) \Delta H_{\text{B}}(T_{\text{пл}}) + \eta_{\text{пл}} \Delta H_{\text{TiB}_2}(T_{\text{пл}}) = Q \eta_{\text{пл}},$$

$$m = \alpha - 2 = v/(1 - v) \cdot \mu_{\text{TiB}_2} / \mu_{\text{B}}.$$

Анализ табл. 2 показывает, что зависимость $u(\eta_{\text{пл}})$ можно считать однозначной и представить формулой (1), где $a = 2$ см/с, $m = 3$. Значению $m = 3$, согласно [12], соответствует вид кинетической функции $\varphi(\eta) \sim \eta^{-1}$, т. е. имеет место параболический закон взаимодействия компонентов.

О связи скорости распространения волны с максимальной температурой горения

Исследования [6, 14] показали, что скорость горения смесей титана с бором уменьшается с ростом размера частиц титана. На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости максимальной температуры, развиваемой в волне синтеза и скорости ее распространения от исходного размера частиц титана r для составов Ti-2B ($\alpha = 2$) и Ti-B ($\alpha = 1$). При горении титан и бор плавятся, однако Ti плавится раньше и растекается по поверхности частиц бора, т. е. имеет место эффект капиллярного растекания. В работе [14] теоретически показано, что характерным размером для диффузии является не частица титана, а частица бора.

Для Ti-2B при увеличении размера частиц Ti до 250 мкм конечный продукт состоит из однофазного TiB₂ [14]. Для Ti-B при горении мелких частиц Ti (≤ 45 мкм) образуется TiB [9], а с увеличением r , кроме TiB наблюдаются фазы TiB₂ и Ti₃B₄ [8].

Максимальная температура, развиваемая в волне горения, и скорость ее распространения зависят от разбавления исходной смеси конечным продуктом. На рис. 4 представлены зависимости T_{max} и u от σ для составов Ti-2B (титан полидисперсный) и Ti-B ($r \leq 45$ мкм). В качестве разбавителя использовался конечный продукт TiB₂ и TiB соответственно. Зависимость T_{max} и u от плотности ρ прессованных образцов показана на рис. 5.

Перейдем непосредственно к рассмотрению связи u с T_{max} . Анализируя зависимости скорости и температуры от α , r , σ , ρ , отметим, что однозначная зависимость $u = f(T_{\text{max}})$ может быть четко определена при изменении α и σ для постоянных ρ и r . При варьировании параметров ρ и r малому изменению температуры (возможно, и постоянному значению) может соответствовать существенное изменение скорости распространения волны горения. Подобная картина наблюдается при горении составов Ti-B и Ti-2B при различных ρ (см. рис. 5) и r (см. рис. 3). Для определения $u = f(T_{\text{max}})$ выбирались те значения α , при которых отсутствуют изотермические участки протекания реакции, так как в этом

случае скорость распространения определяется максимальной температурой, развиваемой в волне горения.

Для состава Ti-2B между скоростью распространения волны и максимальной температурой существует определенная зависимость $u = f(T_{\text{max}})$, общая при изменении $\alpha \geq 2$ и σ (титан полидисперсный). Эта зависимость представлена на рис. 6, 3. Поскольку в волне горения в рассматриваемых случаях образуется однофазный продукт TiB₂, то за температуру и скорость распространения волны ответст-

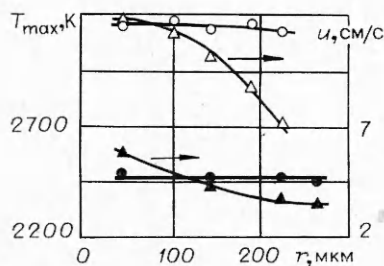


Рис. 3. Зависимость T_{max} и u от размера частиц Ti для составов Ti-2B (светлые точки) и Ti-B (темные точки).

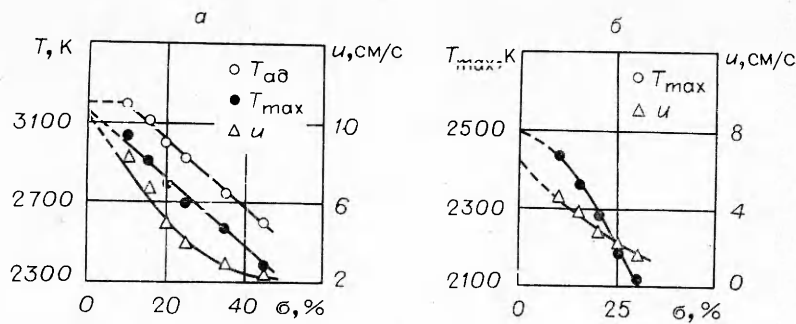


Рис. 4. Зависимость $T_{ад}$, T_{max} и u от разбавления исходной смеси конечным продуктом σ для составов Ti-2В (а) и Ti-В (б), $\rho=0,6$.

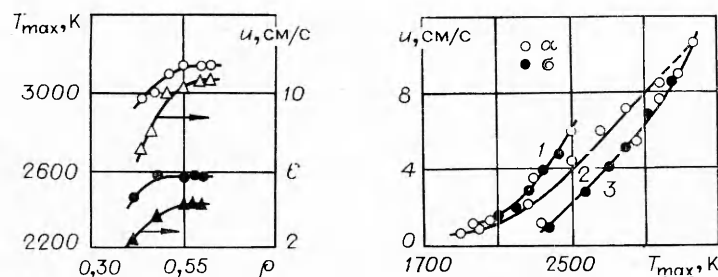


Рис. 5. Зависимость T_{max} и u от плотности ρ образцов для составов Ti-2В (титан полидисперсный, светлые точки) и Ti-В ($r \leq 45$ мкм, темные точки).

Рис. 6. Связь между u и T_{max} для составов Ti- α В с различными α и σ ; $\rho=0,6$.

венна реакция $Ti + 2V \rightarrow TiV_2$. При горении мелких частиц титана ($r \leq 45$ мкм) для Ti-В также наблюдается однозначная зависимость $u = f(T_{max})$, общая при изменении $\alpha \leq 1$ и σ (см. рис. 6, 1). Зависимости $u = f(T_{max})$ в данном случае соответствует образование моноборида титана: $Ti + V \rightarrow TiV$.

Интерес представляет зависимость $u = f(T_{max})$ при $\alpha < 2$ ($\sigma = 0$, титан полидисперсный, рис. 6, 2). При малых значениях α (0,5—0,8) кривые 1 и 2 сближаются, что объясняется образованием в волне горения только TiV [8]. С увеличением α в конечном продукте появляются TiV_2 и Ti_3V_4 [8] и наблюдается расхождение кривых 1 и 2. При $\alpha = 1,8-1,9$ кривая 2 приближается к кривой 3. Это свидетельствует о том, что в волне горения превалирует образование фазы TiV_2 .

Обработка экспериментальных данных в координатах $\ln(u/T_{max})$ и $1/T_{max}$ [15] позволила рассчитать энергии активации реакций: 1) $Ti + 2V \rightarrow TiV_2$ $E = 72$ ккал/моль; 2) $Ti + V \rightarrow TiV$, $E = 55$ ккал/моль. В работе [6] для системы Ti-2В установлена зависимость скорости горения от расчетной адиабатической температуры при разбавлении смеси конечным продуктом, а также вычислена энергия активации реакции $Ti + 2V \rightarrow TiV_2$, составляющая 76 ккал/моль.

Итак, в настоящей работе показано, что для системы титан — бор характерны процессы, относящиеся к категории элементарных моделей горения первого и второго рода. На основании экспериментальных результатов рассчитаны энергии активации реакций $Ti + V \rightarrow TiV$ и $Ti + 2V \rightarrow TiV_2$, равные 55 и 72 ккал/моль соответственно.

Поступила в редакцию
23/1 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. С. Азатын, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1974, 10, 3, 445.
2. Т. С. Азатын, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. ФГВ, 1976, 12, 2, 286.
3. Т. С. Азатын, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1977, 13, 2, 186.
4. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
5. А. Г. Мержанов. Вестн. АН СССР, 1976, 10, 76.
6. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1, 4.
7. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1974, 10, 2, 201.
8. А. Т. Акопян, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 3, 70.
9. В. М. Маслов, А. С. Неганов и др. ФГВ, 1978, 14, 6, 73.
10. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.
11. П. Ф. Похид, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., Наука, 1969.
12. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
13. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 236, 5, 1133.
14. A. G. Merzhanov. Fourth Symposium on chemical problems connected with the stability of explosives. Mölle, Sweden, May 31—June 2, 1976, p. 381.
15. Б. Н. Хайкин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ГОРЯЩЕГО ПОРОХА

Ю. В. Чернов

(Москва)

Температура поверхности пороха T_s — одна из его важнейших физических характеристик. Интересной представляется выдвинутая в [1] гипотеза об однозначной зависимости скорости горения от T_s . При ее подтверждении возможен переход от эмпирического закона горения в форме зависимости от давления $u(p)$ к закону горения $u(T_s)$. Зависимость $u(T_s)$ лучше, чем $u(p)$ отражает физическую сущность процесса горения, и его использование совместно с уравнением теплопроводности для конденсированной фазы пороха позволяет достаточно конкретно решать нестационарные задачи горения пороха. Однако до настоящего времени нет надежных данных по температурам на поверхности горения порохов, а известные методики их определения сложны, несовершенны и трудоемки.

Впервые температура на поверхности горения пороха определена в [2] для горящих при атмосферном давлении пироксилинового и нитроглицеринового порохов путем калориметрирования в воде калориметрического сосуда образцов пороха. Позднее работы велись в двух направлениях: разрабатывались зондовые и оптические методы непосредственной регистрации T_s . Обзор этих работ имеется в [3]. Анализ точности зондовых измерений T_s выявил наличие методической погрешности, приводящей к существенному искажению температурного профиля в порохе [4]. Несмотря на большие потенциальные возможности, имеющиеся практические реализации оптического метода [3] (как со стороны газовой, так и со стороны конденсированной фаз) не позволяют отдать ему предпочтение по сравнению с зондовым методом. Поэтому необходим дальнейший поиск путей более точного определения температуры поверхности горения порохов.

Исследование путей повышения точности зондового и оптического методов непосредственной регистрации T_s , особенно в области умеренных скоростей горения, приводит к заключению, что в этих направлениях не-