

= 1000 об/мин, $\epsilon = 14,7$, $T_0 = 560$ К, $T_c = 950$ К ($m = 1,23$), $p_c = 33$ ата; самовоспламенение происходит приблизительно в ВМТ.

С помощью детального кинетического механизма, практически совпадающего с приведенным в [6] (см. таблицу, ссылки по константам скоростей приведены в [6]), в котором по возможности учтены зависимости констант мономолекулярных и обратных им реакций от давления, по уравнениям (1) и (2) с начальными условиями (3) рассчитаны задержки самовоспламенения τ . На рис. 2 представлен для примера временной ход температуры и отмечена задержка τ , а на рис. 3 — ее зависимость от температуры. По этой зависимости известным способом определена энергия активации процесса самовоспламенения ($E \approx 35$ ккал/моль). С ее помощью найдена по (4) величина $\Delta T = 52$ К и далее по (5) — $\Delta t = 2,77$ мс. В данном случае, поскольку самовоспламенение происходит в ВМТ, фактически оказывается, что экспериментальное значение задержки самовоспламенения $\tau_{\text{exp}} \approx \Delta t = 2,77$ мс (отметим, кстати, что эта величина составляет всего 10 % от полного времени сжатия). Согласно рис. 2 и 3, расчетное значение задержки $\tau \approx 4,15$ мс при $T = 960$ К.

Таким образом, можно констатировать удовлетворительное соответствие между расчетным и экспериментальными значениями задержек самовоспламенения. Более точные расчеты могут быть сделаны при учете вклада от движения поршня и соответствующего изменения температуры и давления. К сожалению, в литературе весьма мало данных, по которым можно было бы определить опытные значения задержек самовоспламенения метана в ДВС (с указанием соответствующих значений давления и температуры), чтобы сделать их сопоставление с расчетом. Приходится делать оценку Δt и τ самим, пользуясь общепринятым допущением о ΔT , которое справедливо не только применительно к тепловому самовоспламенению, но и к цепочно-тепловому. В оценку из кинетической схемы входит только эффективная энергия активации E , которую можно назначить и по известным литературным данным без всякого механизма реакции. Эта величина имеет относительно малый разброс значений и слабо влияет на результат (если иметь в виду точность кинетических расчетов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Г. и др. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
2. Робинсон П.Д., Холбрук К.А. Мономолекулярные реакции. — М.: Мир, 1972.
3. Troe J. // 22th Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh, Comb. Inst. — 1988. — P. 843.
4. Teitelbaum H. // J. Phys. Chem. — 1990. — 94. — P. 3328.
5. Gaydon A.G., Moore N.P.W., Simonson J.R. // Proc. Roy. Soc. — 1955. — A230. — P. 1.
6. Basevich V.Ya. Chemical kinetics in the combustion processes // Handbook of heat and mass transfer (ed. N. Chermisinoff). — Houston (Gulf.). — 1990. — V. 4. — P. 769.

117334, г. Москва,
Институт химической физики РАН

Поступила в редакцию 2/XI 1993,
после доработки — 6/VIII 1993.

УДК 541.126

М.И. Шиляев, В.Э. Борзых, А.Р. Дорохов

К ВОПРОСУ О ЛАЗЕРНОМ ЗАЖИГАНИИ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ НИКЕЛЬ — АЛЮМИНИЙ

С использованием лазерного инициирования реакционноспособной смеси разработан метод определения термокинетических констант реакции СВС и теплофизических свойств исходной смеси и продуктов реакции. Представлена методика экспериментального исследования процесса зажигания реагирующей смеси.

© М.И. Шиляев, В.Э. Борзых, А.Р. Дорохов, 1994.

Экспериментальное исследование процессов тепло- и массообмена при получении новых композиционных материалов методом СВС требует решения ряда теплофизических задач: разработка способов и устройств для синтеза материалов, методов инициирования реакционноспособной смеси, создание экспериментальной методики определения термокинетических констант реакций синтеза и теплофизических свойств продуктов реакции, проведение полного цикла исследований процесса тепловыделения в реагирующей смеси.

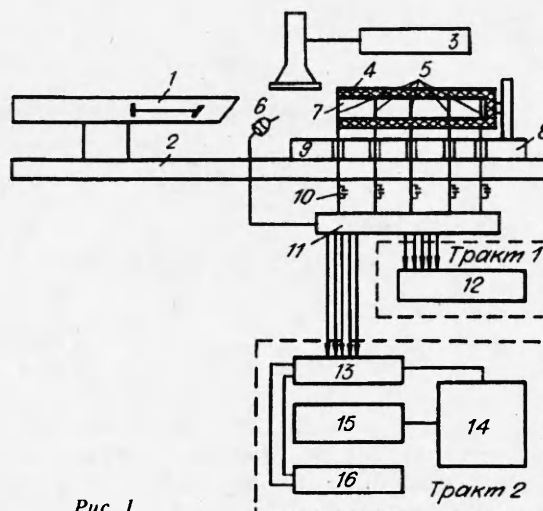


Рис. 1.

Для решения поставленных задач создан универсальный экспериментальный стенд «ЛАЗЕР-СИНТЕЗ», позволяющий проводить исследования процессов зажигания и горения на порошковых системах. Схема стенда приведена на рис. 1. В качестве источника теплового излучения использован газовый лазер непрерывного излучения на CO_2 ИЛГН-704 1 с диаметром пучка 10 мм и длиной волны излучения 10,6 мкм. Мощностью излучения управляли с пульта. Плотность теплового потока q определялась измерителем средней мощности лазерного излучения РСИСМ «Титан» 3 и в экспериментах менялась в пределах 250—500 кВт/м². Изучались образцы 7 из смеси выделенных на ротационном классификаторе частиц Ni и Al размером 5—10 мкм в виде цилиндров диаметром 8 или 10 мм и длиной 30 мм с плотностью $\rho = 3,5$ г/см³. Для уменьшения теплотерь излучением с боковой поверхности образца он помещался в гильзу 4 из асбоцемента, покрытую мелом с внешней стороны. Гильза закреплялась на штативе 8, который вместе с излучателем монтировался на едином основании 2.

Образцы готовили с помощью гидравлического пресса, имевшего цилиндрическую матрицу и пуансон, причем матрица выполнена с продольными пропилами, позволяющими запрессовывать в образцы тонкие малоинерционные термопары 5 типа ВР5/20 или ХА. Свободные концы термопар охлаждались на поверхности проточного холодильника 9. Чтобы исключить возможность реагирования материала термопар со смесью, их покрывали в тлеющем разряде пленкой Al_2O_3 толщиной 0,5 мкм на вакуумной установке ВУП-4. Перед напылением термопары сваривались в среде Ag и прокатывались в вальцах до толщины 20 мкм. С целью уменьшения высокочастотной аппаратурной помехи выводы термопар шунтировались конденсаторами 10 емкостью 4700 пФ. Термо-ЭДС регистрировалась по двум независимым друг от друга трактам через расширитель 11. Первый измерительный тракт 12 основан на быстродействующем самопишущем аналоговом приборе Н-327/5. Второй измерительный тракт, служащий для представления информации в цифровом виде, удобном для дальнейшей обработки на ЭВМ, собран из комплекса приборов: коммутатора 13 аналоговых сигналов Ф240; цифрового вольтметра Щ68000 15; скоростного печатающего устройства Щ68000к 14; усилителя-согласователя Ф270 16. Фотодиод 6 типа ФД-7Г использовался для определения начала «вспышки» образца.

Характеристики процесса зажигания определялись по зависимости температуры поверхности T_w образца от времени t . Характерная термограмма представлена на рис. 2, где 1 — температура на поверхности образца (показания термопары 1); 2—5 — температуры внутри образца (показания термопары 2—5 соответственно); 6 — метки времени; 7 — сигнал с фотодиода; t_z — время задержки зажигания (период индукции); T_z — температура

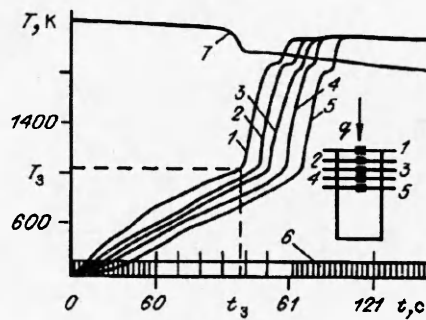


Рис. 2.

зажигания. За t_3 принимался момент, соответствующий точке второго перегиба на кривой $T_w(t)$. Он регистрировался также по «вспышке» с помощью фотодиода. Значение T_3 определялось по методике [1].

Экспериментальная информация о критических значениях величин, характеризующих процесс зажигания, дает возможность понять механизм взаимодействия реагентов, а также получить значения формальных кинетических параметров [2]. Лазерные излучатели — это идеальные генераторы теплового излучения. Они позволяют решать задачу зажигания в типичной постановке [1—4] при наличии переизлучения с активной, т.е. обращенной в сторону излучателя, поверхности. Учет переизлучения в данном случае представляется необходимым, поскольку, согласно оценкам, доля энергии, переизлученной с активной поверхности, может составлять 10 % и более от величины падающего потока.

Математическая постановка задачи о зажигании включает в себя уравнение теплопроводности с источником и уравнение кинетики:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Phi, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 \exp(-\sigma_1 \eta) \cdot \exp(-E/Rt) \cdot r_0^{n+1} \eta^n,$$

а также начальные и граничные условия

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = q - \varepsilon \sigma_0 (T_4 - T_0^4) \text{ при } x = 0,$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \text{ при } x = \infty, \quad (2)$$

$$T = T_{\text{н}} \text{ при } t = 0.$$

Здесь x — координата; c, λ — коэффициенты теплоемкости и теплопроводности системы; $T, T_{\text{н}}, T_0$ — текущая, начальная и температура окружающих тел соответственно; $Q = Q_0 \alpha' \rho S_0 V_0$; Q_0 — тепловой эффект реакции; $\Phi = Q(1 - \eta)^2 k_0 \exp(-\sigma_1 \eta) \cdot \exp(-E/RT) / r_0^{n+1} / \eta^n$ — объемная скорость тепловыделения на единицу массы смеси; α' — массовая доля горючего компонента в смеси; S_0, V_0 — начальные поверхность и объем частицы; $\eta = \delta / r_0$, $\eta_{\text{н}} = \delta_{\text{н}} / r_0$ — текущая и начальная глубина превращения, $\delta_{\text{н}}, \delta$ — начальная и текущая толщина слоя продукта реакции; $\sigma_1 = \sigma r_0$; σ и n — кинетические параметры, характеризующие степень торможения скорости реакции ее продуктами ($\sigma = n = 0$ — линейный закон скорости реакции, $n = 0, \sigma > 0$ — экспоненциальный закон); α — показатель формы частицы ($\alpha = 0$ — пластина, $\alpha = 1$ — цилиндр, $\alpha = 2$ — шар); r_0 — радиус частицы; k_0 — предэкспонент; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; ε — степень черноты; σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана.

Если пренебречь торможением скорости реакции образующимися продуктами, то для реакции нулевого порядка решение системы уравнений (1) с граничными условиями (2), согласно квазистационарной теории зажигания [2], можно представить в виде

$$\begin{aligned} t_3 &= \pi \lambda \rho c (T_* - T_{\text{н}})^2 / 4 q_s^2, \\ q_s^2 &= \lambda Q_0 k_0 R T_* \exp(-E/RT_*) / E, \\ q_s &= q - \varepsilon \sigma_0 (T_4 - T_0^4), \end{aligned} \quad (3)$$

где T_* — характерная температура, в качестве которой примем T_3 . После преобразования получим

$$\ln(q_s/T_3) = 0,5\ln(R\lambda\rho Q_0 k_0/E) - E/2RT_3, \quad (4)$$

$$T_3 = T_n + 2q_s\sqrt{t_3/(\pi\lambda\rho c)}. \quad (5)$$

Уравнение (4) в координатах $Y = \ln(q_s/T_3)$ и $X = 1/T_3$ представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона к оси X которой есть величина $-E/2R$, а отсекаемый этой прямой на оси Y отрезок равен $0,5\ln(R\lambda\rho Q_0 k_0/E)$. Таким образом, зная t_3 , $\lambda\rho c$, ϵ , можно определить формальные кинетические параметры реакции синтеза порошковых систем лазерным излучением.

Для определения T_3 перепишем (5) с учетом (3):

$$NT_3^4 + T_3 - S = 0, \quad (6)$$

где $N = \epsilon\sigma_0 F$; $F = 2\sqrt{t_3/(\pi\lambda\rho c)}$; $S = Fq_s + NT_0^4 + T_n$. Входящий в уравнение (5) комплекс $\lambda\rho c$ определяется из следующих соображений. В период прогрева система ведет себя как инертное тело, обладающее определенными теплофизическими свойствами, т.е. до момента t_3 скорость химической реакции настолько мала, что ею можно пренебречь. Тогда, учитывая малость критерия Фурье ($Fo = \lambda t_3/\rho c l^2 < 0,5$) для пластины толщиной l с постоянными теплофизическими свойствами, температурное поле описывается уравнением теплопроводности без источника тепла

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (7)$$

со следующими граничными и начальными условиями:

$$q_s(t) = -\lambda \left. \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad T(x, 0) = T_n.$$

По определению $T(0, t) = T_w(t)$. Нахождение $q_s(t)$ из (7) есть решение граничной обратной задачи теплопроводности, т.е. решается интегральное уравнение Вольтерра

$$q_s(t) = \int_0^t \frac{dT_w}{dt} \frac{dt}{\sqrt{\pi(t-\tau)}} d\tau.$$

Приближенное решение последнего выражения относительно комплекса $\lambda\rho c$ по измеренным в эксперименте $T_w(t)$ и $q_s(t)$, следуя [5], при $\Delta Fo = \lambda\Delta t/\rho c l^2 < 1$ (где Δt — временной интервал измерения температуры) можно представить в виде

$$\lambda\rho c = \frac{\pi\Delta t_k \{q - \epsilon\sigma_0 [T_w^4(t) - T_0^4(t)]\}^2}{4 \left[\sum_s (T_s - T_{s-1}) (\sqrt{k-s+1} - \sqrt{k-s}) \right]^2}, \quad (8)$$

где $T_s = T_w(t_s) = T_w(s \cdot \Delta t)$; $s = 1, 2, \dots, k$.

Порядок работы с экспериментальными данными при определении термокинетических параметров следующий: по известной опытной зависимости $T_w(t)$ и заданного ϵ из (8) определяется комплекс $\lambda\rho c$; используя экспериментальные значения t_3 и q_s , из соотношения (6) находится T_3 и сравнивается с полученной из эксперимента; по известным T_3 и q_s из (4) вычисляются E и $(Qk)_0$.

Примечательно, что температура T_3 , полученная расчетным путем, совпала в пределах погрешности измерений с определенной экспериментально с помощью поверхностных термопар и составила 910 ± 15 (смесь Ni + Al) и 925 ± 16 К (смесь 3Ni + Al). Малое различие в значениях T_3 для

разных смесей связано, вероятно, как отмечалось в [6], с тем, что монофазный Ni_3Al получить практически невозможно, поскольку в продукте СВС всегда присутствует фаза $NiAl$. По результатам эксперимента найдено: $E = 135 \pm 27$ кДж/моль, $(Qk)_0 = (14 \pm 2) \cdot 10^{16}$ Вт/м³ (продукт $NiAl$) и $E = 115 \pm 25$ кДж/моль, $(Qk)_0 = (57 \pm 8)$ Вт/м³ (продукт Ni_3Al). Здесь и далее доверительные интервалы определены по критерию Стьюдента для доверительной вероятности $\beta = 0,95$.

Зная значения E и $(Qk)_0$, можно найти скорость тепловыделения в конкретной системе. Действительно, $\hat{q} = \Phi$, где \hat{q} — скорость тепловыделения. Но \hat{q} можно определить непосредственно экспериментально прямым способом, что позволяет осуществить контроль за выполнением теплового баланса. Так, учитывая масштаб гетерогенной системы и в соответствии с этим располагая термопары в образце на определенном расстоянии (в данном случае не более 5 мм друг от друга), можно записать уравнение теплового баланса для i -го объема, получаемого при разбиении образца на элементарные цилиндрические слои толщиной l_i :

$$q_i = \rho c \frac{dT_i}{dt} - \frac{q - \varepsilon \sigma_0 (T_w^4 - T_0^4)}{l_i} \quad (9)$$

Интегрирование уравнения (9) по времени и по объему дает величину теплового эффекта реакции. С другой стороны, для адиабатических условий имеем $Q_0 = \rho c V (T_r - T_w)$, где T_r — температура горения, V — объем образца.

Поскольку на стенде «ЛАЗЕР-СИНТЕЗ» можно измерить распределение температуры вдоль оси образца как до момента начала реагирования, так и после реакции синтеза при воздействии на этот образец лазерным излучением, то коэффициенты теплопроводности исходного λ_0 и полученного λ материала определялись из соотношений

$$\lambda_0 = \frac{q - \varepsilon \sigma_0 (T_{w0}^4 - T_0^4)}{(\text{grad}T)_0}, \quad \lambda = \frac{q - \varepsilon \sigma_0 (T_w^4 - T_0^4)}{\text{grad}T},$$

где T_{w0} , T_w — установившиеся температуры исходного материала и продукта реакции при воздействии на них лазерного излучения в стационарном режиме прогрева. Найденные из экспериментов значения λ_0 и λ удовлетворительно согласуются с приведенными в [7, 8]: $\lambda_0 = 9 \pm 1$ и $\lambda = 20 \pm 2$ Вт/(м · К) (смесь $Ni + Al$); $\lambda_0 = 11,1 \pm 1,3$ и $\lambda = 26 \pm 3$ Вт/(м · К) (смесь $3Ni + Al$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Барзыкин В.В., Стовбун В.П. Исследование закономерностей зажигания гетерогенных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А.Г. Мержанова. — Черноголовка, 1975. — С. 274—283.
2. Вилунов В.Н. Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1984. — 192 с.
3. Стовбун В.П., Барзыкин В.В., Шкадинский К.Г. Задача о зажигании постоянным тепловым потоком гетерогенных систем с конденсированными продуктами // ФГВ. — 1977. — 13, № 2. — С. 147—155.
4. Стовбун В.П., Барзыкин В.В., Шкадинский К.Г. О роли теплотерь излучением при зажигании безгазовых гетерогенных систем лучистым потоком // Там же. — 1977. — 13, № 2. — С. 821—827.
5. Алифанов О.М. Обратные задачи теплопроводности. — М.: Машиностроение, 1988. — 280 с.
6. Лавренчук Г.В., Найбороденко Ю.С., Сафронов А.Б. и др. Синтез и физико-химические свойства алюминидов подгруппы железа // Неорганические материалы. — 1985. — 21, № 10. — С. 1691—1696.
7. Портной К.И., Бунтушкин В.П., Захаров Б.М. и др. Высокотемпературные материалы и покрытия на основе интерметаллидов систем никель — алюминий // Порошковая металлургия. — 1980. — № 2. — С. 33—39.
8. Александров В.В., Груздев В.А., Коваленко Ю.А. Теплопроводность некоторых СВС-систем на основе алюминия // ФГВ. — 1985. — 21, № 1. — С. 98—104.