

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Симунн. ИФЖ, 1966, 10, 1.
2. А. П. Быркин, И. М. Межиров. Изв. АН СССР, МЖГ, 1967, 6.
3. В. Д. Виленский, В. С. Петухов, Б. Е. Харин. Теплофизика высоких температур, 1969, 7, 5.
4. А. М. Гришин, В. Б. Немировский. ФГВ, 1979, 15, 3.
5. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971.
6. С. А. Бостанджиян, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1965, 163, 1.
7. С. К. Асланов. Изв. вузов. Нефть и газ, 1961, 12.
8. Д. Теддер, А. Нехватал, А. Джубб. Промышленная органическая химия. М., Мир, 1977.
9. M. Bagiwere et al. J. Polym. Sci., 1968, A-1, 6, 3.
10. А. М. Гришин, В. Н. Бердун. Докл. АН СССР, 1974, 214, 4.
11. Э. И. Максимов, Н. И. Перегудов, А. А. Бутаков. ФГВ, 1975, 11, 4.
12. Л. Г. Лойцянский. Механика жидкости и газа. М., Наука, 1978.

КИНЕТИКА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БОРА С КИСЛОРОДОМ

Д. З. Сафанеев, Л. Я. Кашпоров, Ю. М. Григорьев
(Черноголовка)

Для проведения количественных расчетов характеристик воспламенения частиц бора в кислородсодержащих средах (критических условий, периодов индукций) требуется знание кинетики тепловыделения. Ранее к решению этого вопроса подходили на основе кинетической информации, полученной волюмометрическим [1] или гравиметрическим [2] способом. В настоящей работе впервые проведено непосредственное изучение кинетики тепловыделения. Это оказалось возможным благодаря применению электротермографического метода (ЭТМ), обладающего высоким быстродействием. С помощью ЭТМ найден вид кинетического уравнения и соответствующие константы, описывающие скорость выделения тепла при взаимодействии бора с кислородом в диапазоне температур 1000—1500°C и давлений 15—110 атм. Выполненные исследования охватывают начальные этапы реагирования (0,3—0,4 с), представляющие собой интерес при описании закономерностей воспламенения частиц малого размера.

В опытах при помощи автоматического быстродействующего устройства [3] борные волокна (диаметром $d=100$ мкм и длиной $l=60$ мм) электрическим током «скачкообразно» (за 20—40 мс) нагревались до постоянной температуры в среде кислорода и выдерживались при ней в течение различного времени. Образцы изготавливались пиролитическим разложением газообразного BCl_3 в среде водорода на нагретой вольфрамовой нити диаметром 50 мкм при температурах $T=1500\text{—}1900^\circ\text{C}$. Рентгенофазовые и металлографические анализы показали, что осаждение бора на нити сопровождается одновременным борированием материала подложки, в результате чего спустя некоторый промежуток времени по всему сечению нити образуется соединение W_2B_5 . Осажденный бор — аморфный. Толщина борного покрытия 12 мкм.

При нагреве полученных образцов в инертной среде каких-либо твердофазных реакций, сопровождающихся выделением или поглощением тепла, не происходит (процесс борирования вольфрамовой нити завершен в период приготовления образца). В окислительной среде изменение толщины борного покрытия не оказывает влияния на характер

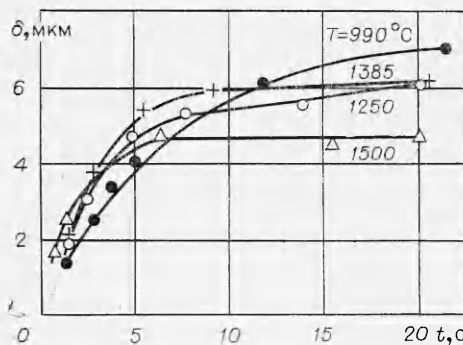


Рис. 1. Зависимость толщины окисной пленки бора от времени окисления при давлении кислорода 15 атм.

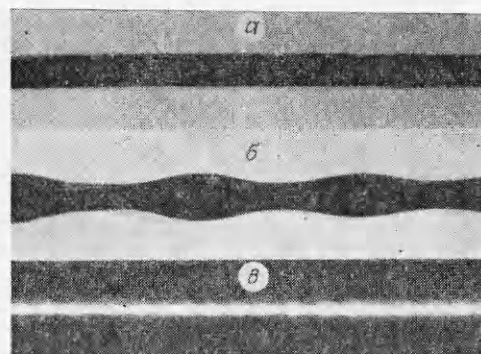


Рис. 2. Эволюция поверхности борных волокон в процессе окисления при $T = 1200^\circ\text{C}$ и $p = 15$ атм.

а, б) образцы после охлаждения до комнатной температуры; время окисления 10 и 90 с соответственно; в) образец в процессе окисления.

получаемых результатов; борное покрытие плотное, и реакция окисления протекает с поверхности образца.

Экспериментальная установка — бомба постоянного давления, снабженная окнами для фоторегистрации. Исследуемая нить на токоподводящих контактах помещалась в ней горизонтально. Температура нити измерялась и регулировалась оптическим способом при помощи панелей батарей кремниевых фотоэлементов, расположенных по обе стороны от исследуемого образца. Градуировка температуры проводилась теплофизическим способом [4]. Погрешность в регистрации температуры составляла $\sim 2\%$.

В изотермических условиях компенсационным способом находилась скорость выделения тепла исходя из величины электрической мощности, требуемой для поддержания постоянства температуры нити в процессе окисления [4]. Измерялась толщина образующейся пленки продуктов (на основе периодических металлографических анализов) и проводилось микроскопическое изучение поверхности окисленных образцов.

В исследуемом интервале температур и давлений на нитях образуется жидкая окисная пленка. Характер ее эволюции в процессе окисления при различных температурах иллюстрируется рис. 1. Чем выше температура, тем меньше предельная толщина и быстрее по времени происходит насыщение. Величина давления кислорода также оказывает влияние на толщину образующихся окисных пленок: абсолютная толщина пленки возрастает с увеличением давления.

Окисел имеет одинаковую толщину по всей длине образца лишь для сравнительно тонких пленок (5—6 мкм). Для более толстых толщина пленки периодически меняется по длине образца, в результате чего окисленные образцы приобретают волновую форму поверхности. Это хорошо прослеживается как по фотографиям образцов, охлажденных после окисления до комнатной температуры (рис. 2, а, б), так и по результатам кинофотосъемки образцов непосредственно в нагретом состоянии (см. рис. 2, в). Таким образом, при использовании в экспериментах цилиндрических образцов большой протяженности корректное изучение кинетики окисления при наличии жидкого окисного слоя возможно лишь на начальных этапах реагирования (тонкие окисные пленки), поскольку протекающий в дальнейшем структурный распад жидкого слоя приводит к неодинаковой скорости окисления на различных участках образца.

Количественное изучение кинетики окисления бора проводилось по регистрации скорости тепловыделения при временах взаимодействия ме-

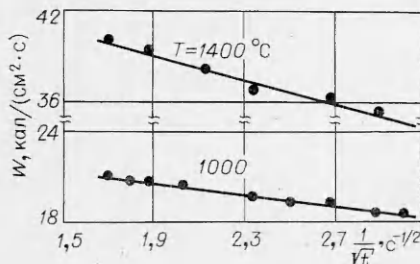


Рис. 3. Временная зависимость электрической мощности W , требуемой для поддержания постоянства температуры нити в процессе окисления при давлении кислорода 15 атм.

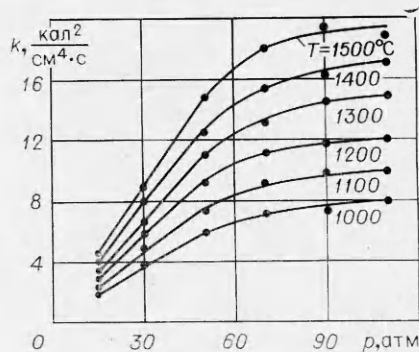


Рис. 4. Характер зависимости константы скорости тепловыделения от давления для различных температур.

нее 0,3—0,4 с (когда распада слоя еще не происходило). На рис. 3 приведена временная зависимость электрической мощности W , требуемой для поддержания постоянства температуры нити в процессе окисления. Для других давлений эта зависимость имеет аналогичный вид. Спрямление величин в координатах $W - 1/\sqrt{t}$ свидетельствует о применимости для описания кинетики тепловыделения параболического уравнения.

Действительно, для теоретически безградиентного режима нагрева нити в изотермических условиях имеет место уравнение теплового баланса вида

$$q(t) + W(t) = q_{\tau},$$

где $q(t)$ — скорость химического тепловыделения; q_{τ} — мощность результирующей теплоотдачи. Отсюда при наличии степенных законов окисления ($q = k/q^n$, $n = 1$ — параболический, $n = 2$ — кубический законы) вытекает

$$W(t) = q_{\tau} - \frac{\frac{1}{k^{n+1}}}{[(n+1)t]^{n+1}},$$

т. е. для определения вида кинетического уравнения (величины параметра n) достаточно добиться спрямления величин $W = W(t^{-n/(n+1)})$, а угловой коэффициент прямой дает величину константы k .

Найденные подобным образом k для различных значений температур и давлений приведены на рис. 4. В диапазоне давлений 15—50 атм k увеличивается с давлением линейно, а затем имеет место насыщение кривых. Полулогарифмическое спрямление величин $\lg k - (1/T)$ показало, что наклон кривых не зависит от давления и для эффективной энергии активации дает величину $E_{\text{эфф}} = 8,3$ ккал/моль. В итоге для описания скоростей тепловыделения на начальных этапах взаимодействия бора с кислородом при $T = 1000 - 1500^{\circ}\text{C}$ и $p = 15 \div 110$ атм получено

$$q = \varphi(\Pi) \exp(-8300/RT)/q \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}), \quad (1)$$

где $\varphi(\Pi)$ — функция, учитывающая зависимость скорости окисления от давления ($\Pi = p/p_0$, $p_0 = 1$ атм). В диапазоне $\Pi = 15 \div 50$ величина $\varphi(\Pi) = 3,1 \cdot \Pi \text{ кал}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$, при $\Pi = 50 \div 110$ $\varphi(\Pi) = 2,73 \cdot 10^2 \exp(-29,21/\Pi) \text{ кал}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$. Характерная особенность уравнения (1) состоит в возможности представления константы скорости тепловыделения в виде произведения двух функций от независимых переменных (температуры и давления).

Согласно существующим представлениям [1, 2, 5—8], феноменологический механизм окисления бора при наличии жидкого окисного слоя сводится к диффузионно-контролируемому росту окисной пленки и ее одновременному испарению. В этом случае скорость роста пленки описывается параболическим уравнением вида

$$d\delta/dt = k_\delta/\delta - u_m/\rho_{\text{ок}}, \quad (2)$$

согласно которому параболический закон окисления на начальных стадиях ($\delta \rightarrow 0$) постепенно переходит в линейный ($d\delta/dt = 0$, равновесная толщина пленки $\delta_* = k_\delta/u_m \cdot \rho_{\text{ок}}$). Здесь u_m — массовая скорость испарения окисла; $\rho_{\text{ок}}$ — его плотность; δ — толщина окисной пленки.

Изложенный механизм окисления представляется достаточно достоверным, и в его пользу прежде всего свидетельствуют результаты кинетических исследований. Так, в [1, 9] при изучении волюмометрическим способом окисления борных прутков при $p = 0,1 \div 1$ атм и $T = 500 \div 1200^\circ\text{C}$ установлен линейный закон окисления, соответствующий равенству скоростей образования и испарения окиси. Однако в [1] отмечено, что на начальных этапах закон окисления, по-видимому, должен быть параболического типа, зарегистрировать который не удавалось из-за большой инерционности используемой аппаратуры. В работе [5] на основе данных [1, 9] по значениям равновесных толщин окисных пленок для двух температур проведена оценка скорости потребления бора, которая модифицирована в [6]. Позднее параболический закон обнаружен гравиметрическим способом [2].

Электротермографические измерения, выполненные в настоящей работе, также свидетельствуют в пользу приведенных выше представлений. Характер связи толщины окисной пленки $\delta(t)$ с температурой указывает на более сильную температурную связь скорости испарения окиси по сравнению со скоростью ее образования, в результате чего кривые $\delta(t)$ при различных температурах пересекаются, а предельная толщина пленки δ_* уменьшается с ростом температуры. Выделение тепла обусловлено образованием окисного слоя, в соответствии с чем наличие параболической стадии тепловыделения свидетельствует об аналогичном законе роста пленки продукта.

Проведем интерпретацию характера зависимости константы скорости тепловыделения от температуры и давления. Для этого представляется целесообразным в уравнении (1) перейти от тепловых величин к эквивалентному количеству окисла.

В таблице приведены результаты термодинамических расчетов равновесного состава продуктов взаимодействия в системе бор — кислород. Видно, что применительно к условиям экспериментов ($1000\text{—}1500^\circ\text{C}$) основным продуктом реакции является жидкая окись B_2O_3 . При температурах более высоких, чем приведены в таблице, жидкая B_2O_3 исчезает и образуются газообразные окислы B_2O_3 , BO , B_2O_2 , а при избытке кислорода — BO_2 .

Исходное соотношение $\text{B}:\text{O}_2$	Массовая доля жидкой B_2O_3	Температурный интервал постоянства выхода жидкой B_2O_3 при p , атм			
		0,1	1	10	100
0,4 : 0,6	0,870	1300—1900	1300—2100	1300—2400	1300—2800
0,35 : 0,65	0,943	1300—1900	1300—2100	1300—2400	1300—2800
0,31 : 0,69	0,9996	1300—2000	1300—2200	1300—2600	1300—3000
0,25 : 0,75	0,804	1300—1700	1300—1900	1300—2200	1300—2400
0,2 : 0,8	0,644	1300—1700	1300—1800	1300—2100	1300—2300
0,01 : 0,99	0,032	1300—1600	1300—1700	1300—1900	1300—2100

Теплота образования жидкой B_2O_3 в диапазоне $1000-1700^\circ C$ составляет $\Delta H = 7,77$ кал/см³ [10] (плотность жидкой B_2O_3 принята равной $1,85$ г/см³ [5]), в соответствии с чем уравнение (1) может быть преобразовано ($q = \Delta H \cdot \delta$) к виду

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{\varphi_*(\Pi) \exp(-8300/RT)}{\delta} = \frac{k_\delta(T, \Pi)}{\delta}, \quad (2)$$

$$\Pi = 15 - 50, \quad \varphi_* = 5,14 \cdot 10^{-8} \cdot \Pi \text{ см}^2/\text{с},$$

$$\Pi = 50 - 110, \quad \varphi_* = 4,53 \cdot 10^{-6} \exp(-29,91/\Pi) \text{ см}^2/\text{с}.$$

На рис. 5 расчет по формуле (3) сопоставлен с данными [2, 5].

Зависимость константы k_δ от температуры и давления кислорода связана с влиянием этих факторов на коэффициент диффузии и величину растворимости кислорода в жидком окисле. Это вытекает из рассмотрения следующей модели окисления бора.

Пусть металл и газообразный кислород разделены слоем жидкого окисла. Рост окисного слоя включает в себя последовательно протекающие процессы переноса к внутренней межфазной границе растворенного кислорода и собственно химической реакции на межфазной границе. С учетом конечности величины последней для скорости роста слоя продукта можно получить

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{v_3 \mu_3}{v_2 \mu_2} \cdot \frac{1}{\rho_{ок}} \cdot \frac{k_* c_p}{1 + k_* \delta/D}, \quad (4)$$

где k_* — константа скорости потребления металла вследствие химической реакции (см/с); c_p — растворимость кислорода в окисле (г/см³); D — коэффициент диффузии кислорода в окисле (см²/с); v_3, v_2 — стехиометрические коэффициенты в брутто-реакции для окисла и кислорода; μ_3, μ_2 — молекулярные массы окисла и кислорода.

Для диффузионно-контролируемого роста слоя ($k_* \delta/D \gg 1$) из (4) следует

$$d\delta/dt = v_3 \mu_3 / v_2 \mu_2 \cdot 1/\rho_{ок} \cdot D c_p / \delta = k_\delta / \delta. \quad (5)$$

Величины D и c_p — функции температуры и давления. В соответствии с представлениями кинетической теории жидкостей [11] зависимость коэффициента диффузии (самодиффузии) от температуры и давления описывается соотношением

$$D = D_0 \exp[-(E + \gamma p)/RT],$$

т. е. величина D возрастает с температурой и падает с давлением. В экспериментах при увеличении давления $k_\delta(k)$ возрастает, однако наклон кривых $\lg k_\delta - (1/T)$ остается постоянным ($E_{эфф} = 8,3$ ккал/моль). В соответствии с этим представляется возможным отнести влияние давления на величину константы скорости роста за счет увеличения растворимости кислорода в окисле (величины c_p), а функциональную зависимость $k_\delta(T, \Pi)$ представить в виде

$$k_\delta = v_3 \mu_3 / v_2 \mu_2 \cdot 1/\rho_{ок} \cdot D(T) c_p(T, \Pi). \quad (6)$$

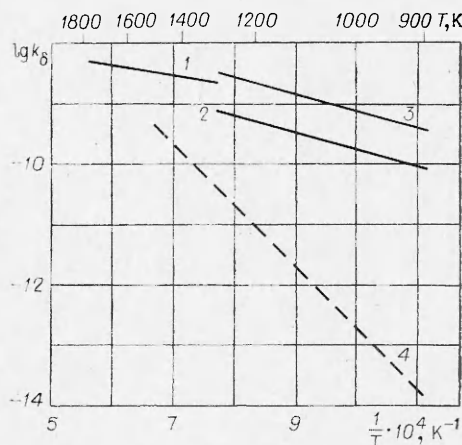


Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости роста окисной пленки при $p = 1$ атм.

1 — формула (3); 2 — [2], окисление в воздухе; 3 — пересчет данных [2] на 100%-ное содержание кислорода (линейная экстраполяция); 4 — [5].

Пренебрежение зависимостью $D(\Pi)$ эквивалентно условию несжимаемости жидкого окисла B_2O_3 . При давлениях $\Pi < 50$ растворимость кислорода в жидком окисле описывается законом Генри (линейная зависимость), при больших давлениях наблюдается отклонение от идеальности раствора.

В заключение остановимся на возможной причине распада жидких слоев B_2O_3 , приводящих к волновой форме поверхности окисленных образцов. Характерно, что это явление имеет место уже для сравнительно тонких слоев окисла (~ 10 мкм), когда влиянием силы тяжести на форму свободной поверхности жидкости можно пренебречь (капиллярная постоянная [12] больше характерного размера тела). В целом причина распада слоя не ясна, однако можно предположить, что это связано с наличием градиента сил поверхностного натяжения вследствие конечности длины нити (протяженности жидкого слоя). Неоднородности толщины слоя на различных участках образца накладывает ограничения на возможность проведения корректных кинетических измерений (особенно основанных на измерении толщины пленок), в соответствии с чем приводимые в [5] данные по константам скорости роста слоя B_2O_3 вызывают сомнение.

Таким образом, константа скорости тепловыделения (роста пленки) при взаимодействии бора с кислородом обладает низкой чувствительностью к изменению температуры ($E_{эф} = 8,3$ ккал/моль), что обусловлено слабой активацией процессов переноса в жидких средах.

Авторы признательны А. Г. Мержанову за обсуждение работы и ценные замечания.

Поступила в редакцию
30 / I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Claude P. Tally. Aero — Space Eng., 1959, 18, 6.
2. В. Г. Шевчук, Д. И. Полищук, Я. И. Вовчук. Физика аэродисперсных систем. Вып. 10. Киев, Изд-во КГУ, 1974.
3. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев и др. ФГВ, 1975, 11, 4.
4. Ю. М. Григорьев. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.
5. Merrill K. King. Comb. Sci. and Techn., 1972, 5, 4.
6. Миз, Скифстед. РТК, 1974, 12, 1.
7. Л. А. Клячко, Д. И. Полищук и др. Тез. IV Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.
8. А. И. Григорьев, И. Д. Григорьева, В. И. Сигимов. ФГВ, 1976, 12, 1.
9. К. П. Талли. — В сб.: Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. Под ред. Саммерфилда. М., ИЛ, 1963.
10. JANAF. Thermochemical Tables. The Dow Chemical Co., Midland, Michigan, 1965.
11. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945.
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред. М.—Л., Гостехиздат, 1944.

ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Г. П. Меньшиков

(Москва)

В ряде работ, подробная библиография которых приведена в [1—6], получены уравнения состояния твердых тел до давлений в несколько мегабар. Экспериментальные ударные адиабаты задаются либо табулярно, либо в аналитическом виде, изоэнтропы разгрузки — табулярно или