

пые мельницы, дезинтеграторы и т. п., приведет к еще большей интенсификации воспламенения и горения. Это может представлять несомненный практический интерес для процессов технологического горения, тем более, что известно, что наблюдающиеся эффекты механоактивации сохраняются достаточно долго (до 6 мес) [2] после обработки материала.

Поступила в редакцию 4/X 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов. Усп. химии, 1971, 40, 1835.
2. Е. Г. Аввакумов. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1979.
3. В. И. Анисимова, Б. В. Дерягин, В. А. Ключев и др. Матер. V Всесоюз. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ч. I. Таллин, 1977.
4. Л. Н. Лариков, В. М. Фальченко, В. Ф. Мазанко и др. Докл. АН СССР, 1975, 221, 5.
5. У. И. Гольдшлегер, Е. А. Макарова, В. И. Розенбанд. ФГВ, 1977, 13, 2; 1977, 13, 6.
6. В. В. Александров, Н. В. Косова, Е. Г. Аввакумов. Матер. Всес. совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Кемерово, 1981.
7. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
8. Э. И. Рабинович. УФН, 1979, 127, 1.
9. Р. И. Минц, И. И. Мильман, В. И. Крюк. УФН, 1976, 119, 4.
10. J. Lohff. Z. Phys., 1956, 146, 346.

О ВЛИЯНИИ АЗОТА НА ГОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

*В. М. Боборыкин, В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов,
В. И. Колесников-Свинарев, Г. П. Кузнецов,
О. И. Лейпунский, В. М. Пучков*

(Москва)

В литературе имеются экспериментальные данные о существенной роли азота при сгорании алюминия в воздухе. Так, в [1] отмечено, что алюминий, сгорающий в аргоно-кислородных смесях, имеет чистую металлическую поверхность, а при горении в воздухе — наплески окиси на горячей капле. В работах [2, 3] изучалось горение алюминия в чистом азоте с образованием нитрида алюминия AlN , а также в аргоно- и азотно-кислородных смесях. Установлено, что при сгорании алюминия, например, в воздухе, в продуктах сгорания содержится значительное количество нитрида.

Представляет поэтому интерес учесть реакцию азотирования в расчетах, соответствующих теории, развиваемой рядом авторов настоящей работы [4]. В рамках указанной модели сделали расчет, в котором определялись скорость горения капли алюминия и скорость накопления или исчезновения конденсированной окиси Al_2O_3 и нитрида алюминия AlN на поверхности горячей капли.

Методика расчета. В соответствии с теоретической моделью [4], сгорание металлической капли происходит в диффузионном режиме, т. е. скорости химических реакций у поверхности капли велики по сравнению со скоростью диффузии кислорода (или азота) в капле и отвода газообразных продуктов от нее. В таком предельном случае большие скорости всех реакций у поверхности означают предположение о локальном термодинамическом равновесии у поверхности капли. Подчеркнем, что здесь имеется в виду именно локальное равновесие металла капли и находящихся на нем конденсированных окиси и нитрида с газообразными продуктами их испарения, разложения и взаимодействия. В целом процесс сгорания при этом остается неравновесным. Его ход лимитируется диффузией кислорода (или азота) к локально равновесной поверхностной смеси.

Считается также, что зона конденсации в газовой фазе, возникающая при взаимодействии продуктов испарения, успевших продиффундировать от капли в объем, с окисляющими компонентами внешней среды, мало влияет на диффузию к поверхности капли. Реакции химической конденсации в этой зоне настолько медленны, что диффузионные потоки можно с достаточной точностью вычислять так же, как при диффузии в инертной среде.

Наконец, предполагается, что присутствие конденсированных продуктов сгорания на поверхности металла не препятствует массообмену, они образуют отдельные, прилепившиеся к поверхности металла, капли и оставляют основную часть поверхности металла доступной для химического реагирования, испарения и диффузионного обмена с газовой фазой.

Приняв эти основные предположения, можно рассчитывать скорости изменения масс металла капли и конденсированных продуктов на ее поверхности, пользуясь условиями материального и теплового баланса и условиями локального термодинамического равновесия. Таким образом, используемая для расчета система уравнений состоит из следующих соотношений.

1. Условия термодинамического равновесия у поверхности капли

$$\ln p_j - \sum_i a_{ij} \ln p_i + \ln K_j(T) = 0. \quad (1)$$

Здесь p_i — парциальные давления (в газовой фазе) химических элементов, участвующих в процессе ($i = 1, 2, \dots, m$); p_j — парциальные давления химических соединений, состоящих из этих элементов так, что в соединение j входит a_{ij} атомов элемента i ; $K_j(T)$ — константа химического равновесия диссоциации соединения j на элементы, взятые при температуре капли T ($j = 1, 2, \dots, l$). К условиям (1) необходимо присоединить условия равновесия для конденсированных веществ (металла и конденсированных продуктов на капле), которые имеют вид

$$- \sum_i b_{is} \ln p_i + \ln K_s(T) = 0, \quad s = 1, 2, \dots, n. \quad (1a)$$

Отметим, что число конденсированных фаз на капле n не может быть произвольным. В соответствии с правилом фаз Гиббса, общее число фаз $n + 1$ (конденсированные и газовая фазы) связано с числом независимых компонентов системы — в данном случае с числом элементов m — соотношением $n + 1 \leq m + 2$, т. е. число конденсированных фаз должно быть $n \leq m + 1$ [5, 6].

2. Условия сохранения элементов. Диффузионные потоки у поверхности капли J_k и скорости изменения масс конденсированных веществ на капле $\dot{G}_k$ связаны соотношениями

$$\frac{J_i}{\mu_i} + \sum_j a_{ij} \frac{J_j}{\mu_j} + \sum_s b_{is} \frac{(-\dot{G}_s)}{\mu_s} = 0. \quad (2)$$

Здесь μ_k — молекулярные массы соответствующих веществ. Используем для потоков на поверхности капли J_k решения уравнений диффузии

$$\frac{J_k}{4\pi R \rho D} = q \frac{c_k - c_k^\infty \exp(-q)}{1 - \exp(-q)}, \quad (3)$$

полученные в упрощающих предположениях о равенстве коэффициентов диффузии D всех веществ и о независимости величины ρD (ρ — плотность газа) от температуры и состава. Здесь q — безразмерный (в единицах $4\pi R \rho D$) стефановский поток, т. е. массовый поток газа, вызванный испарением вещества горячей капли. Переходя от относительных массовых концентраций c_k к парциальным давлениям p_k у поверхности капли и в окружающей горящую каплю среде p_k^∞ , можно записать условия (2) в виде

$$\left(p_i + \sum_j a_{ij} p_j\right) - \left[\left(p_i^\infty + \sum_j a_{ij} p_j^\infty\right) \exp(-r) + \sum_s b_{is} M_s\right] = 0, \quad (4)$$

где

$$M_s = [-\dot{G}_s / (4\pi R \rho D)] \{ [1 - \exp(-q)] / q \} \frac{\sum_i p_i \mu_i + \sum_j p_j \mu_j}{\mu_s},$$

$$\exp(-r) = \exp(-q) \frac{\sum_i p_i \mu_i + \sum_j p_j \mu_j}{\sum_i p_i^\infty \mu_i + \sum_j p_j^\infty \mu_j}.$$

Условия сохранения каждого элемента (2) в совокупности приводят, конечно, к условию сохранения полной массы.

3. Тепловой баланс

$$\sum_i \frac{H_i J_i}{\mu_i} + \sum_j \frac{H_j J_j}{\mu_j} + \sum_s \frac{(-H_s \dot{G}_s)}{\mu_s} + J_T = 0, \quad (5)$$

где $\bar{H}_k$ — молярное полное теплосодержание вещества k (с учетом химической энергии); J_T — теплоотвод от горящей капли.

Предполагаем, что теплообмен капли с окружающей средой происходит чисто кондуктивным путем, т. е. пренебрегаем потерями тепла на излучение, которые могут быть на самом деле экранированы зоной конденсации, окружающей горящую каплю.

Считаем также, что коэффициент температуропроводности в газе равен коэффициенту диффузии. Тогда аналогично (3) получим

$$\frac{J_T}{4\pi R \rho D} = c_p \frac{T - T^\infty \exp(-q)}{1 - \exp(-q)}. \quad (6)$$

Здесь сделано еще предположение о постоянстве теплоемкости газовой смеси вокруг капли, причем за постоянную величину выбрано значение

$$c_p = \frac{\sum_k p_k \partial_T H_k}{\sum_k p_k^\infty}. \quad (7)$$

Используя (6) и (7), из (5) получим

$$\sum_i p_i (H_i + T \partial_T H_i) + \sum_j p_j (H_j + T \partial_T H_j) + \sum_s H_s M_s - \exp(-r) \left[\sum_i p_i^\infty (H_i + T^\infty \partial_T H_i) + \sum_j p_j^\infty (H_j + T^\infty \partial_T H_j) \right] = 0, \quad (8)$$

$$\text{где } \kappa = \frac{\sum_i p_i^\infty \mu_i + \sum_j p_j^\infty \mu_j}{\sum_i p_i \mu_i + \sum_j p_j \mu_j}.$$

4. Так называемое условие «номировки» для давлений (общее давление P должно быть равно сумме парциальных давлений всех газовых компонентов)

$$\sum_i p_i + \sum_j p_j = P. \quad (9)$$

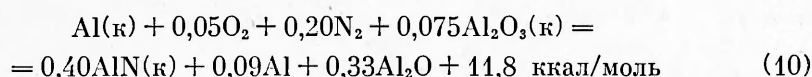
Уравнения (1) и (1a), (4), (8), (9) составляют систему из $l + n + m + 2$ уравнений для $l + m$ парциальных давлений p_i и p_j , n скоростей изменения масс конденсированных веществ на капле M_s , температуры капли T и величины стефановского потока, определяемого величиной $\exp(-r)$. Структуры этой системы и уравнений термодинамического расчета процесса сгорания аналогичны [6]. Разница состоит лишь в замене количества того или другого вещества диффузионным потоком или скоростью потребления или образования этого вещества. Поэтому расчет си-

системы (1), (1а), (4), (8), (9) на ЭВМ производился в соответствии с рекомендациями [6]. Численные значения термодинамических параметров брались из справочников [6, 7].

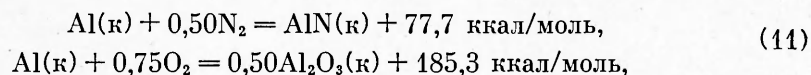
Применительно к горению алюминия в смесях кислорода с азотом или аргоном имеем число элементов $m = 3$, число конденсированных фаз $n \leq 4$; на капле жидкого алюминия могут, вообще говоря, одновременно присутствовать конденсированные (жидкие или твердые) Al_2O_3 и AlN .

Среди расчетных вариантов выбирались те, в которых исключалось образование на капле конденсированного Al_2O_3 , либо AlN , либо их обоих. Такие варианты дают возможность оценить влияние кинетических факторов в предельных случаях, вместо предельно быстрой равновесной кинетики — предельно медленные, «замороженные» стадии.

Результаты расчетов. Соотношение скоростей потребления различных веществ при горении капли алюминия, получающееся в результате расчета, можно представить в виде уравнения брутто-реакции. Так, при горении в смеси кислорода с азотом при объемном соотношении O_2 и $N_2 = 0,2/0,8$ для давления $p = 0,1$ МПа и температуре окружающей среды $T^\infty = 300$ К получим, предполагая на капле металла $Al(k)$ наличие окиси $Al_2O_3(k)$ и нитрида $AlN(k)$ (значок (к) отмечает конденсированное состояние соответствующего вещества),

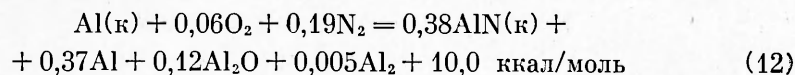


при температуре капли $T = 2400$ К. (В (10), как и в последующих уравнениях (12)—(16), включены лишь скорости потребления (поток) тех веществ, которые имеют заметную величину, здесь — больше чем 10^{-2} моль/с.) Из уравнения (10) видно, что окись $Al_2O_3(k)$ в этих условиях испаряется с горячей капли, так что одновременное присутствие $Al_2O_3(k)$ $AlN(k)$ на поверхности возможно лишь на начальной стадии горения до исчерпания имевшейся на капле окиси. Нитрид алюминия накапливается на горячей капле в таком количестве, что 40% сгорающего металла остается в этом остатке. Теплота 11,8 ккал/моль (тепловой эффект брутто-реакции) отводится от горячей капли. Этот эффект гораздо меньше теплового эффекта основных экзотермических реакций сгорания (при $T = 2400$ К)



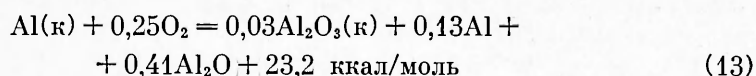
так как тепло тратится в основном на «испарение» Al_2O и Al с горячей капли. Скорость сгорания металла (в условных единицах $\dot{g}_* = -\dot{G}_*/4\pi R_p D$ — см. (4)) составила в условиях (10) $\dot{g} = 1,85$.

В отсутствие окиси на поверхности горящего металла расчет для тех же условий сжигания дает



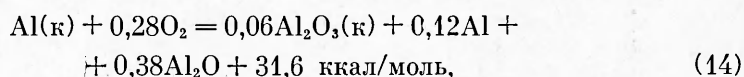
при температуре капли 2610 К.

Таким образом, по расчету оказывается, что при горении алюминия на воздухе на капле образуется исключительно $AlN(k)$, причем 38% сгорающего металла остается в этом остатке. Масса остатка составит 58% от массы исходной капли алюминия; $\dot{g} = 1,98$. При сгорании в смеси кислорода с аргоном ($0,2O_2 + 0,8Ar$) при $p = 0,1$ МПа и $T^\infty = 300$ К



температура капли равна 2250 К и $\dot{g} = 0,46$. При этом лишь 6% металла остается в остатке на капле, масса остатка составляет 11% от массы исходного металла, а скорость горения уменьшается в 4 раза. Если пред-

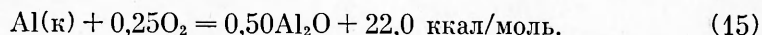
положить, что образование конденсированного нитрида на капле кинетически «заморожено», то для тех же условий сжигания в смеси $0,2\text{O}_2 + 0,8\text{N}_2$



$T = 2240 \text{ K}$, а $\dot{g} = 0,55$. Здесь 12% металла остается на капле в виде $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$, масса осадка составит 23% от массы исходной капли. Тот же результат (14) получается, если предположить полную химическую инертность азота, т. е. не только «заморозить» образование конденсированного нитрида на капле, но и не учитывать также образование соединений азота в газовой фазе.

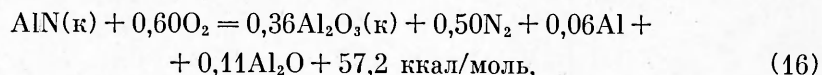
Обращает на себя внимание тот факт, что замена инертного аргона на инертный, кинетически «замороженный» азот изменяет результат по количеству накапливающегося остатка вдвое. Это обстоятельство связано с тем, что количество образующейся на горящем металле конденсированной окиси обусловлено тонким балансом тепловыделения при экзотермических реакциях окисления и затратами тепла на испарение металла, образование субокиси Al_2O и теплоотвод от капли. При этом количество остатка $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$ определяется разностями больших величин, и сравнительно небольшое отличие теплофизических свойств азота и аргона, вызывающее различие в величине теплоотвода от капли, сильно сказывается на результате. Поэтому ясно также, что к выводам расчета следует относиться с известной осторожностью, поскольку они весьма чувствительны как к выбору численных значений, так и к сделанным предположениям.

Рассчитывался также вариант горения капли, на поверхности которой отсутствуют и окись, и нитрид:



При этом $T = 1580 \text{ K}$, а $\dot{g} = 0,56$.

Наконец, после сгорания капли с образованием нитридного остатка AlN(к) горение может продолжаться¹. Был рассчитан поэтому вариант сгорания AlN(к) с образованием $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$, который для условий сгорания в смеси $0,2\text{O}_2 + 0,8\text{N}_2$ при $p = 0,1 \text{ МПа}$ и $T^\infty = 300 \text{ K}$ дает



$T = 2410 \text{ K}$, $\dot{g} = 0,46$.

Варианты (10), (12), (16) могут составить, таким образом, последовательные стадии одного процесса. В результате сгорания капли алюминия с образованием вначале остатка AlN(к) , догорающего затем с образованием $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$, в остатке останется $0,38 \times 2 \times 0,36 = 0,27$ металла исходной капли, а масса остатка после двухстадийного процесса составит 0,58 массы исходного металла. Время сгорания в таком двухстадийном процессе будет определяться в основном более медленной стадией сгорания нитрида.

Все приведенные здесь варианты просчитаны также при различных условиях сжигания. Варьировались: состав среды, в которой происходит сгорание капли $(1 - x - y)\text{Ar} + x\text{O}_2 + y\text{N}_2$ для $0 < x + y < 1$; давление окружающей среды в интервале 0,1—10 МПа; температура окружающей среды в интервале 300—3300 К.

При этом получены следующие результаты. Доля алюминия σ , переходящая при сгорании в остаток на капле, в случаях образования конденсированного нитрида возрастает при увеличении концентрации кислорода практически одинаково для вариантов (10) и (12). Оказалось, что приближенно величина σ определяется только соотношением азота и кислорода в тройной смеси газов, т. е. зависит лишь от соотношения x/y .

¹ На это обстоятельство обратил наше внимание А. Д. Марголин.

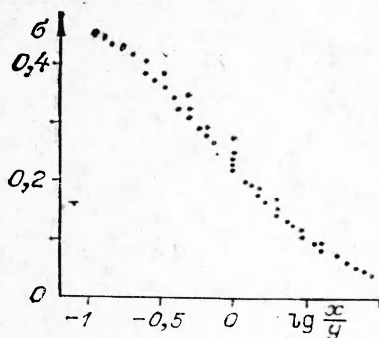


Рис. 1.

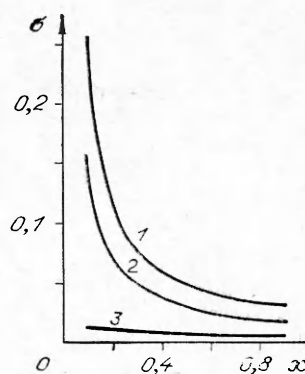


Рис. 2.

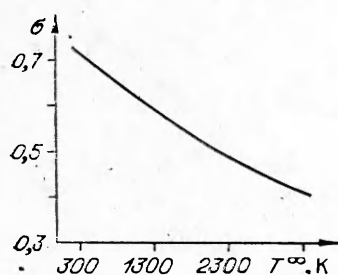


Рис. 3.

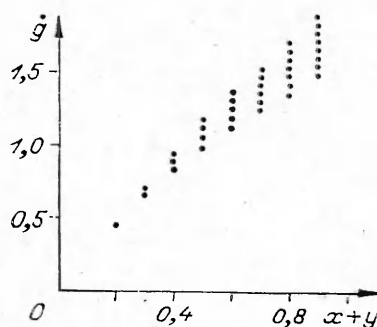


Рис. 4.

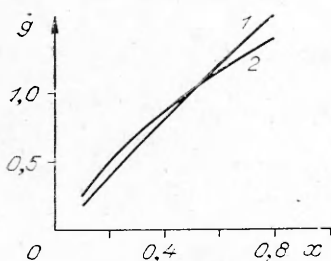


Рис. 5.

На рис. 1 в координатах $\lg(x/y)$ и σ нанесены расчетные точки для $P = 0,1$ МПа и $T^\infty = 300$ К. Видно, что они с удовлетворительной точностью группируются в единую кривую. При увеличении температуры σ несколько уменьшается. При росте давления σ также несколько уменьшается, но лишь для тех случаев, когда температура капли оказывается выше температуры плавления $\text{AlN}(\kappa)$,

в противном случае (при малых концентрациях кислорода или больших азота) рост давления приводит к незначительному увеличению σ . С увеличением давления также заметно ухудшается точность, с которой $\sigma(x, y)$ описывается зависимостью $\sigma(x/y)$.

Когда нитрид не образуется (варианты (13) и (14) как с инертным, так и с активным в газовой фазе азотом), концентрация азота в смеси становится малосущественной. На рис. 2 для варианта (14) приведены зависимости σ от концентрации кислорода x при $y = 0,1$; $p = 0,1$ МПа и $T^\infty = 300$ К (кривая 2), $p = 0,1$ МПа и $T^\infty = 2300$ К (кривая 3), $p = 10$ МПа и $T^\infty = 300$ К (кривая 1). При более высоких температурах окружающей среды окись алюминия «испаряется» (переходит) в Al_2O_3 с поверхности горячей капли. Из рис. 2 видно, что увеличение температуры влияет на величину σ , так же как уменьшение давления.

На горение нитрида (вариант 16)) сильнее всего влияет температура среды. На рис. 3 приведена зависимость σ (доли $\text{Al}(\kappa)$, остающейся в остатке $\text{Al}_2\text{O}_3(\kappa)$ на капле) от температуры среды при $x = 0,2$, $y = 0,8$ и $p = 0,1$ МПа. На эту зависимость почти не влияет давление. Изменение состава окружающей среды сказывается на σ сравнительно слабо; величина σ при увеличении концентрации кислорода убывает не более

чем в 1,5 раза, а при росте концентрации азота увеличивается не более чем в 1,3 раза.

Скорость сгорания металла для вариантов (10) и (12) при изменении состава смеси, в которой происходит сгорание, оказалась зависящей в основном от суммарной концентрации окисляющих реагентов — кислорода и азота. На рис. 4 в координатах $\dot{g}$, $x + y$ нанесены расчетные точки, группирующиеся в единую зависимость с точностью не хуже 15%. Увеличение давления несколько снижает значение $\dot{g}$, температура окружающей среды практически не влияет на нее. Если нитрид на капле не образуется (вариант (14)), то на скорость сгорания, как и на величину остатка, в тех же случаях влияет главным образом концентрация кислорода в смеси. На рис. 5, 2 приведена зависимость $\dot{g}(x)$ при $y = 0,1$. С этой кривой совпадает зависимость скорости горения от концентрации кислорода для горения капли алюминия без всякого накопления продуктов на поверхности (вариант (16)). Кривая 1 на рис. 5 показывает значения $\dot{g}$ для случая горения нитрида по варианту (16). Изменения давления и температуры окружающей среды не влияют на ход кривых.

Обсуждение результатов и сравнение с экспериментальными данными. Из приведенных данных расчета видно, что сгорание алюминия в азотсодержащих смесях во всех случаях дает заметно больший остаток на капле, чем в аналогичных случаях для аргоно-кислородных смесей, что соответствует качественному наблюдению Прентиса по сжиганию капель при атмосферном давлении [1]. Сравнение с опытами [2, 3] затруднительно.

Количественных данных по соотношению масс остатка и исходной алюминиевой капли в работах [2, 3] не приводится. К тому же в этих опытах сгорание происходило лишь при повышенных давлениях. Причиной этому мог быть сравнительно большой размер частиц металла, использовавшихся в опытах (3—5 мм), и вызванная этим относительно низкая интенсивность процесса. С другой стороны, теоретическая модель, использованная для настоящих расчетов, справедлива лишь для мелких частиц (по оценкам, от десятков до сотен микрон [8]). Опыты с такими частицами (350—200 мкм) проводились рядом авторов.

В этих опытах измерен остаток капли после ее сгорания в условиях невесомости. В остаток при сгорании в смеси $0,2\text{O}_2 + 0,8\text{Ar}$ переходит 1—3% металла исходной капли и 17—20% — при сгорании в смеси $0,2\text{O}_2 + 0,8\text{N}_2$ при комнатной температуре и давлении. Остаток, согласно рентгеноструктурному анализу, представляет собой α -модификацию окиси Al_2O_3 .

Эти результаты не только качественно соответствуют расчетным предсказаниям, но и количественно соизмеримы со значениями $\sigma = 0,06$ для аргоновой смеси (13) и $\sigma = 0,27$ для двухстадийного сгорания $\text{Al} \rightarrow \text{AlN} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ с участием азота в воздухе ((12) и (16)). Более того, в опытах обнаружено наличие частиц окиси промежуточного размера между размером основного остатка сгоревшей капли и мелкодисперсной окисью, образованной газофазной конденсацией. Эта промежуточная фракция продуктов сгорания, в которой содержится в виде окиси лишь несколько процентов металла, могла образоваться за счет удаления части остатка с горячей капли в ходе процесса сгорания.

Однако с увеличением давления величина остатка в опытах существенно возрастает. В азотной смеси, начиная с $p = 2$ МПа, доля металла в остатке достигает 0,9. В аргоновой смеси величина σ растет слабее, но тем не менее составляет 0,3 при $p = 2$ МПа и 0,4 при $p = 6$ МПа, т. е. гораздо выше расчетных значений. Таким образом, сравнение расчета с экспериментами говорит о неадекватности теоретической модели, по крайней мере при повышенных давлениях. Можно указать следующие возможные причины такой неадекватности.

Первая из них состоит в предположении о доступности всей поверхности металла для химического взаимодействия с газовой фазой.

Как видно из вышеописанных экспериментов, при горении азотной смеси для давлений 2 МПа и выше испарения вещества с капли практически не происходит. Переход к такому режиму горения заведомо связан с зашлаковыванием поверхности металла, совершенно (и умышленно) не учтенном в теории. Вторая причина может заключаться в том, что в качестве продуктов реагирования металла с азотом могут выступать соединения типа оксинитридов [1—3]. Свойства таких соединений авторам не известны и не могли быть введены в расчет. Наконец, собственные теоретические ограничения по давлению для принятой в расчете модели горения металла фактически не известны, так как связаны с ненадежными оценками кинетических констант химической конденсации и их зависимости от давления (см. [8]).

Сравнение расчетов с экспериментом по временам сгорания капли (скорости горения) сводится к возможности объяснить тот экспериментальный факт, что времена горения одинаковых капель в аргоновой и азотной смесях с кислородом практически совпадают. Время сгорания капли τ , согласно закону Срезневского, который должен быть справедливым в рамках рассматриваемой теоретической модели, связано с радиусом капли металла R и временем t соотношением

$$R^2 = R_0^2 (1 - t/\tau), \quad (17)$$

где R_0 — начальный (при $t=0$) радиус капли. Так как масса капли $G \sim R^3$, то, пользуясь (17), нетрудно получить выражение

$$\tau = -3/2 \cdot G_0/\dot{G}_0,$$

где масса капли G_0 и скорость горения $\dot{G}_0$ берутся для начального момента горения $t=0$.

Сравним время горения капли в смеси $0,2O_2 + 0,8Ar$ по варианту (13), которое запишем в виде

$$\tau_1 = \left(\frac{3}{2} \frac{G_0}{4\pi R_0 \rho D} \right) \frac{1}{\dot{g}_1}, \quad (18)$$

$\dot{g}_1 = 0,46$, со временем двухстадийного сгорания в соответствующей азотной смеси по схеме $Al \rightarrow AlN \rightarrow Al_2O_3$ (варианты (12) и (16)). Тогда время двухстадийного горения

$$\tau_2 = \tau_{21} + \tau_{22},$$

где

$$\tau_{21} = \left(\frac{3}{2} \frac{G_0}{4\pi R_0 \rho D} \right) \frac{1}{\dot{g}_{21}}, \quad \dot{g}_{21} = 1,98;$$

$$\tau_{22} = \left(\frac{3}{2} \frac{G_1}{4\pi R_1 \rho D} \right) \frac{1}{\dot{g}_{22}}, \quad \dot{g}_{22} = 0,46.$$

Здесь G_1 и R_1 — масса и радиус капли нитрида после первой стадии сгорания. Так как плотности металлического алюминия ($2,7 \text{ г/см}^3$) и нитрида ($3,1 \text{ г/см}^3$) близки между собой, а $G_1 = 0,58 G_0$, то $G_1/R_1 \cong \cong (0,58)^{2/3} G_0/R_0$. Таким образом, в двухстадийном процессе сгорания в азотной смеси

$$\tau_2 = \left(\frac{3}{2} \frac{G_0}{4\pi R_0 \rho D} \right) \left[\frac{1}{1,98} + \frac{(0,58)^{2/3}}{0,46} \right] = \left(\frac{3}{2} \frac{G_0}{4\pi R_0 \rho D} \right) \frac{1}{0,50} \quad (19)$$

по расчету в пределах 10% не отличается от времени сгорания в аргоновой смеси (18). (Коэффициенты диффузии для аргоновой и азотной смесей, входящие в соотношения (18) и (19), отличаются друг от друга в пределах указанной точности, см., например, [9].)

Представляет интерес экспериментально проверить двухстадийность процесса сгорания алюминия в воздухе и обнаружить нитрид алюминия на ранней стадии сгорания (в пределах первой четверти общей продолжительности горения).

Поступила в редакцию 13/IV 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Prentice. Comb. Sci. and Technol., 1970, 1, 5.
2. R. Bourianne, N. Manson. Compt. rend. Acad. Sci. Paris, 1971, 274, 817.
3. R. Bourianne, A. Hardy, N. Manson. Compt. rend. Acad. Sci. Paris, 1971, 272, 561.
4. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ФГВ, 1975, 11, 3.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
6. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания/Под ред. В. Е. Алемасова и др. Т. 1. М.: ВИНТИ, 1971.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник/Под ред. В. П. Глушко. Т. 1, 2. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
8. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский.— В кн.: Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат, 1980.
9. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ПЛАВЯЩИХСЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

В. И. Юхвид, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов
(Черноголовка)

При самораспространяющемся высокотемпературном синтезе литых тугоплавких неорганических соединений [1—3], а также в ряде металлотермических процессов [4, 5] горение при атмосферном давлении может сопровождаться сильным разбросом реагирующего расплава и даже протекать в форме взрыва [5]. Такой характер горения не позволяет получать при атмосферном давлении многие полезные материалы, например тугоплавкие металлы и их соединения.

В данной работе исследуется возможность управления с помощью избыточного давления процессом горения высокоэкзотермических гетерогенных систем (см. таблицу). Расчетная температура горения T_r смесей 1—6 намного превышает температуру плавления исходных компонентов и конечных продуктов [1].

Эксперименты проводились в бомбе при постоянном давлении аргона $p_0 = 0 \div 100$ атм. В большинстве опытов смеси массой $M_0 = 20 \div 30$ г и относительной плотности 0,5—0,6 сжигались в кварцевых стаканчиках диаметром $d = 2$ см и высотой 5 см. Линейную стационарную скорость горения u_0 измеряли с помощью фоторегистрации, а глубину разброса смеси η_p определяли по формуле $\eta_p = (M_0 - M_k)/M_0$, где M_k — масса продуктов в стаканчике после горения. Продукты горения всех смесей в стаканчиках $d = 2$ см имели вид застывшего расплава.

На рис. 1 показано влияние p_0 на η_p для смесей 1—3. Здесь и ниже составы и кривые для них на графиках имеют одинаковый номер. Из рисунка следует, что для составов 1 и 2 при атмосферном давлении

Исходная смесь		Характеристика неметалла	
состав	плотность, г/см ³	вид	дисперсность, мкм
1. $\text{CrO}_3 : \text{Al} : \text{C} \rightarrow 0,617 : 0,333 : 0,050$	1,7	Графит	400—500
2. $\text{WO}_3 : \text{CoO} : \text{Al} : \text{C} \rightarrow 0,660 : 0,124 : 0,182 : 0,034$	2,5	»	40—45
3. $\text{NiO} : \text{Ti} \rightarrow 0,7 : 0,3$	1,3	»	—
4. $\text{CrO}_3 : \text{Al} : \text{B} \rightarrow 0,568 : 0,308 : 0,123$	1,4	Бор аморфный	0,1
5. $\text{WO}_3 : \text{Al} : \text{C} \rightarrow 0,758 : 0,194 : 0,048$	2,4	Сажа	0,1
6. $\text{CrO}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al} : \text{C} \rightarrow 0,309 : 0,342 : 0,288 : 0,061$	1,7	Графит	400—500