

собой условие сохранения массы реагента в ходе

$$\text{химической реакции: } m = \int_0^{\infty} \rho W dx.$$

Ниже предлагается алгоритм расчета m , основанный на рассмотрении постановки задачи (1) и использовании методов неравновесной термодинамики [4]. Горение рассматривается как термодинамическая система, в которой имеют место необратимые процессы, в данном случае — теплопроводность, диффузия, химические реакции. С учетом допущений, принятых при формулировке задачи (1), выражение для полного про-

изводства энтропии в системе имеет вид

$$P = \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{1}{T^2} + \frac{R}{c_p (T_b - T)(T - T_0)} \right) \lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 + \frac{p}{T^2 R} WQ \right] dx. \quad (2)$$

При выводе (2) химическое средство полагалось равным тепловому эффекту реакции.

Согласно теореме Пригожина [4], стационарное состояние термодинамической системы характеризуется минимальным производством энтропии. Алгоритм расчета скорости распространения пламени сводится к отысканию минимума функционала $P(m)$, т. е. из всех возможных решений системы (1), получаемых при задании различных величин m , выбирается то, при котором производство энтропии, определяемое выражением (2), минимально. Таким образом, искомое значение стационарной скорости распространения пламени связывается со стационарным состоянием рассматриваемой термодинамической системы.

Проведенные численные исследования задачи (1), (2) показали наличие минимума (причем единственного) функционала $P(m)$ в диапазоне $m \in [\epsilon; 1/\epsilon]$ (ϵ — малая величина). На графике представлена зависимость скорости пламени, распространяющегося в смеси воздуха с керосином и бензином, от начальной температуры смеси (1 — эксперимент [5], 2 — настоящий расчет), показывающая соответствие результатов, полученных по предлагаемому алгоритму, реальным физическим закономерностям.

Следует отметить, что предлагаемый алгоритм может показаться излишне сложным по сравнению с известными. Анализ закономерностей распространения пламени по поверхности полимерного материала [6] показал, что в двухмерном случае не удастся построить алгоритм расчета скорости пламени, основанный на условии сохранения массы реагента, и применение рассмотренного подхода может дать необходимые дополнительные соотношения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
2. Spalding D. B., Stephenson P. L. Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1971, 324, 315.
3. Беляев А. А., Посвянский В. С. Алгоритмы и программы. Информ. бюл. Гос. фонда алгоритмов и программ СССР, 1985, 3, 35.
4. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973.
5. Иноземцев Н. Н. Изв. вузов. Авиационная техника, 1958, 4, 72.
6. Карпов А. И. Деп. в ВИНТИ № 6737-B89, 1989.

г. Хабаровск

Поступила в редакцию 3/IV 1990

УДК 621.762 : 546.281

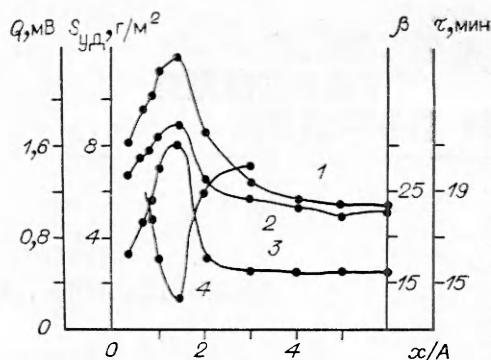
Е. Л. ГОЛЬДБЕРГ, И. Д. ЖАНАЕВ

ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ ИНДУКЦИИ ВЗРЫВНОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА TiC ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

В последние годы появились работы по механохимическому синтезу систем $Me + L$ ($L = C, B, S, Me_1$), имеющему взрывную кинетику с некоторым индукционным периодом [1—5]. Предполагается, что в мельнице механизм протекания таких сильно экзотермических реакций подобен СВС. Возможно, однако, что механическая обработка ответственна за подготовку и запуск СВС-процесса. Если это так, то время индукции взрыва должно зависеть от интенсивности воздействия. Данная работа посвящена исследованию этой зависимости при синтезе TiC из элементов.

Зависимость Q , $S_{уд}$, β , τ от x/A ;
 $w = 3500 \text{ мин}^{-1}$, $A = 10 \text{ мм}$.

1 — $S_{уд}$ (помол TiC, 0,5 г, 20 мин);
 2 — β (помол TiC, 0,5 г, 20 мин);
 3 — Q (пустой реактор); 4 — τ (синтез TiC, стехиометрическая навеска 0,5 г).



Интенсивность воздействия варьировалась изменением длины свободного хода одного мелющего тела в виброреакторе. При постоянной частоте w и амплитуде колебаний a виброреактора средняя относительная скорость удара мелющего тела будет зависеть от длины его свободного хода x . В этих условиях сила удара P о слой химически инертного порошка и скорость тепловыделения Q в реакторе можно связать простым соотношением

$$P \sim \sqrt{Q}. \quad (1)$$

Таким образом, об относительной величине интенсивности удара будем судить по скорости тепловыделения. В предварительных экспериментах подтверждена корректность данного суждения. Как видно из рисунка (кривые 1—3), имеется симбатная зависимость скорости тепловыделения $Q(x/a)$ в пустом реакторе с измельчением $S_{уд}(x/a)$ и дефектообразованием (полуширина рентгеновского пика с $d = 1,200$) $\beta(x/a)$ инертного материала TiC в реакторе. Величина Q экспериментально определялась по значению стационарного перегрева реактора

$$Q \sim (T_{ст} - T_0), \quad (2)$$

где $T_{ст}$, T_0 — температура на стационарном участке и начальная. Величины Q , полученные в серии экспериментов в пустом реакторе и при помолках TiC, отличались не более чем на 20 %, а вид обеих кривых от x/a был идентичен.

Мехсинтез TiC из элементов проводился на воздухе. Взрыв в реакторе фиксировался по резкому нагреву реактора (более 300 °С при фоновом перегреве 80 °С), звуковому хлопку и выбросу факела через маленькое отверстие, закрытое пористой пробкой. Эксперименты по синтезу при разных x/a показали, что время индукционного периода τ антибатно зависит от Q , а значит, и от интенсивности воздействия, что видно из рисунка. Также обнаружено, что в реакторе при недостатке воздуха или без его доступа взрыва нет даже через время, более чем в 2 раза превышающее индукционный период соответствующей реакции с достаточным количеством воздуха при прочих равных условиях. Если же по достижении критического индукционного времени остановить мельницу и открыть реактор, смесь взрывается. В случае, когда реактор открывается через продолжительное время после остановки, смесь не взрывается из-за того, что при медленном пассивировании Ti окисной пленкой выделяемое тепло от окисления успевает отводиться.

Таким образом, экспериментальные результаты дают возможность предположить, что механоактивация доводит смесь до критического состояния (дисперсность, дефектность, большая поверхность Ti, свободная от окисной пленки). При достижении критических условий воспламенения происходит быстрое окисление активированного Ti с большим выделением тепла, достаточным для запуска СВС-процесса. Следует заметить, что после достижения критического состояния смеси удары мелющих тел уже не нужны, смесь самовозгорается. Следовательно, механоактивация играет основную роль в процессе подготовки исходной смеси до критического состояния, ее роль в непосредственном запуске СВС, по всей видимости, весьма незначительна.

Авторы не настаивают на окончательном решении вопроса о механизме реакций в таких системах, но считают предложенный механизм достаточно правдоподобным для дальнейшего исследования.

Авторы благодарны А. А. Сидельникову и В. В. Александрову за полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попович А. А., Рева В. П. Дезинтеграторная технология.— Таллинн, 1987.
2. Попович А. А., Устинов В. Е. Дезинтеграторная технология.— Таллинн, 1989.
3. Tschakorov C. G., Gospodinov G. G. J. Solid. Chem., 1:82. 41, 244.
4. Михайленко С. Д., Петров Б. Ф., Калинин О. Т. и др. Порошковая металлургия, 1989, 10, 44.
5. Попович А. А., Рева В. П., Василенко В. П. и др. ФГВ, 1989, 25, 6.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 23/II 1990