

Рис. 8. Связь между скоростью горения и максимальной температурой при различных α и σ .

кремнием и рассчитана энергия активации реакции $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$.

Авторы благодарят В. М. Маслова за полезные советы и обсуждения.

Поступила в редакцию
19/1 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975.
2. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
3. 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.
4. А. Р. Саркисян, С. К. Долуханян и др. ФГВ, 1978, 14, 3.
5. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., «Наука», 1969.
6. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
7. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. ФГВ, 1976, 12, 2.
8. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1977, 13, 2.
9. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
10. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5.
11. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4.
12. А. К. Филоненко, В. И. Вершинников. ФГВ, 1975, 11, 3.
13. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 703.
14. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 256, 1133.

ГОРЕНИЕ СИСТЕМ НИОБИЙ — АЛЮМИНИЙ, НИОБИЙ — ГЕРМАНИЙ

В. М. Маслов, И. П. Боровинская, М. Х. Зиатдинов

(Черноголовка)

В большинстве работ, посвященных самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС), исследуются закономерности горения и взаимодействие реагентов, которые, как правило, составляют пару металл — неметалл [1—3]. Однако существуют и системы металл — металл, образование соединений в которых сопровождается значитель-

ным тепловыделением. Это, прежде всего, соединения алюминия с переходными металлами. В работе [4] отмечается, что некоторые из них (например, NiAl , CoAl) можно синтезировать без предварительного нагрева, другие (например, TiAl , CrAl_3 , MoAl_2) — только при нагреве исходных смесей.

В настоящей работе исследовались закономерности горения и возможность получения соединений в системах Nb—Al , Nb—Ge . В данных системах существует несколько соединений, причем образование всех сопровождается, по-видимому, небольшим тепловыделением (данных по теплотам образования в литературе не найдено). Это приводит к необходимости предварительного нагрева исходных образцов перед воспламенением. Закономерности и механизм горения подобных систем до настоящего времени изучены мало, кроме того, определенный практический интерес представляет получение соединений Nb_3Al , Nb_3Ge , являющихся сверхпроводниками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение закономерностей горения систем Nb—Al , Nb—Ge проводилось в бомбе постоянного давления, широко известной из лабораторной практики, в среде инертного газа при давлении 1—2 атм. В работе использовались: порошок ниобия марки РЭТУ 1186-64, М-13 с размерами частиц < 5 мкм, 30 — 100 мкм; порошок германия марки 04 и размерами частиц < 45 мкм; порошок алюминия марки АСД-1 с размерами частиц < 20 мкм. Порошки смешивались в необходимых концентрациях в шаровых мельницах в течение 10 ч. Из смесей прессовались образцы цилиндрической формы диаметром 1,5 см, высотой 2,0—2,5 см с различной плотностью.

Одновременно с измерением скорости горения (методом фоторегистрации) проводились измерения максимальных температур горения. Для нагрева исходных образцов использовалась цилиндрическая печь сопротивления с узкой щелью для фоторегистрации процесса горения. Полученные продукты исследовались с помощью рентгенофазового анализа.

СКОРОСТЬ И МАКСИМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ГОРЕНИЯ В СИСТЕМАХ Nb—Al , Nb—Ge

На рис. 1—4 приведены результаты исследования скорости и максимальной температуры горения в зависимости от концентрации компонентов, начальной температуры, от размера частиц ниобия и плотности образцов. Как видно из рис. 1, при горении Nb с Al увеличение концентрации алюминия приводит к монотонному увеличению скорости горения вплоть до состава ¹ $\text{Nb—75\% Al}$, затем скорость несколько понижается. Температура горения (максимальная) при изменении концентрации Al от 20 до 40% растет достаточно сильно (от 1400 до 1600°C), при дальнейшем увеличении концентрации Al (до 75%) медленно увеличивается с 1600 до 1650°C, а при концентрации Al 80% понижается до 1600—1620°C. При горении Nb с Ge зависимости скорости и температуры горения (см. рис. 1) от соотношения компонентов имеют ярко выраженный максимум, отвечающий, по-видимому, наиболее экзотермическим реакциям $5\text{Nb} + 3\text{Ge} \rightarrow \text{Nb}_5\text{Ge}_3$, $3\text{Nb} + 2\text{Ge} \rightarrow \text{Nb}_3\text{Ge}_2$.

¹ Здесь и в дальнейшем, где это не оговорено особо, концентрация соответствует содержанию атомов.

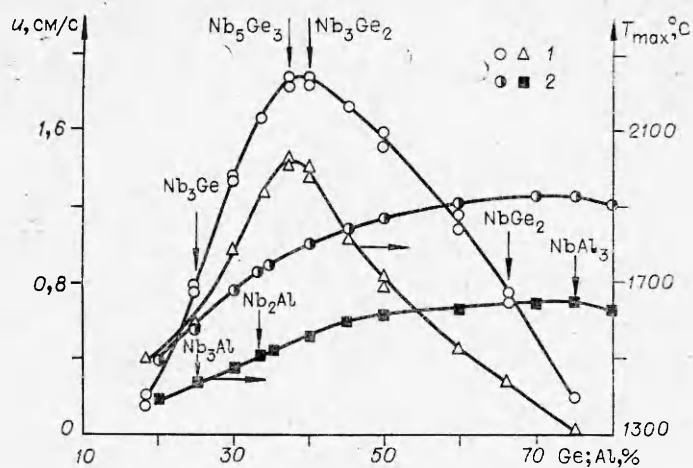


Рис. 1. Зависимость скорости и максимальной температуры горения от концентрации Ge и Al.

1 — система Nb—Ge, $T_H = 600^\circ\text{C}$; 2 — система Nb—Al, $T_H = 850^\circ\text{C}$.

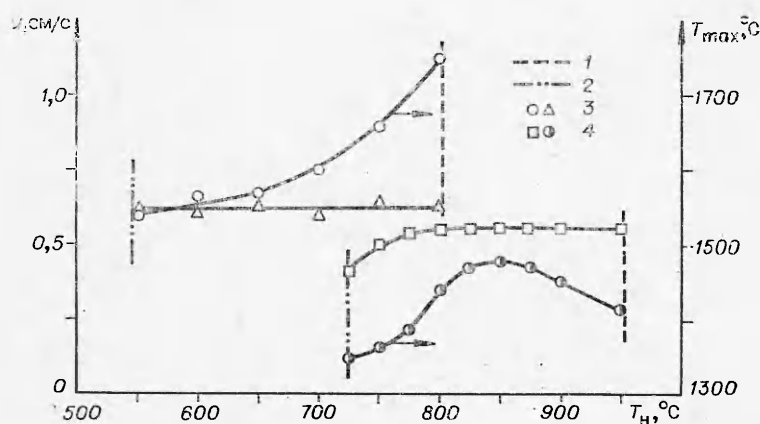


Рис. 2. Зависимость скорости и максимальной температуры горения от температуры подогрева.

1 — самовоспламенение; 2 — система не горит; 3 — состав 3Nb+Ge; 4 — состав 3Nb—Al.

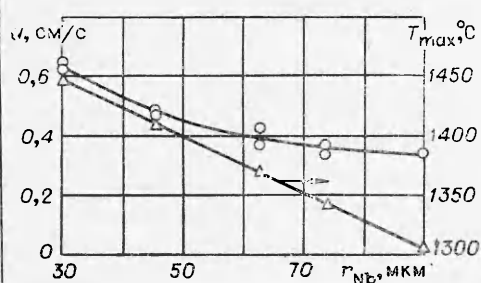


Рис. 3. Зависимость скорости и максимальной температуры горения от размера частиц Nb; состав 3Nb+Al; $T_H = 850^\circ\text{C}$.

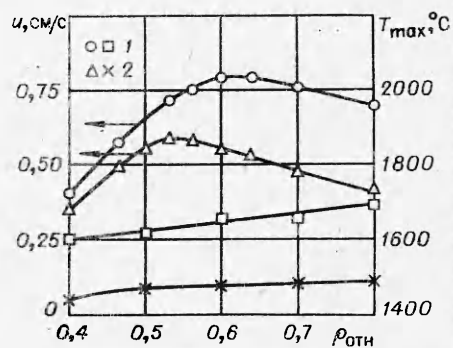


Рис. 4. Зависимость скорости и максимальной температуры горения от плотности образцов.

1 — состав 3Nb+Ge, $T_H = 600^\circ\text{C}$; 2 — состав 3Nb+Al, $T_H = 850^\circ\text{C}$.

Влияние начальной температуры на скорость и температуру горения исследовалось на составах $3\text{Nb}+\text{Al}$ и $3\text{Nb}+\text{Ge}$. Как видно из рис. 2, 2 увеличение начальной температуры приводит к экстремальному изменению максимальной температуры горения, при начальной температуре $T_n=930-950^\circ\text{C}$ происходит самовоспламенение образцов, скорость горения при этом меняется слабо. При горении $3\text{Nb}+\text{Ge}$ на всем интервале изменения T_n ($550-800^\circ\text{C}$) максимальная температура горения резко возрастает, самовоспламенение образцов происходит при $T_n=800-820^\circ\text{C}$, и скорость горения при этом практически не меняется.

Влияние размера частиц ниобия на u и T_{max} исследовалось на системе $3\text{Nb}+\text{Al}$ (см. рис. 3). Видно, что с увеличением размера частиц Nb скорость и максимальная температура монотонно понижаются. Плотность образцов (см. рис. 4) слабо влияет на T_{max} , однако зависимости скорости горения имеют экстремальный характер, причем максимальные значения скоростей для разных смесей ($3\text{Nb}+\text{Al}$, $3\text{Nb}+\text{Ge}$) не совпадают.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

Система Nb—Al. В этой системе существует три соединения: Nb_3Al , Nb_2Al и NbAl_3 (рис. 5). Соединение Nb_3Al со структурой типа Cr_3Si (β -фаза) образуется при 2120°C по перитектической реакции. Фазовый состав продуктов горения, полученных в данной работе, исследовался в зависимости от концентрации компонентов в исходной смеси. Оказалось, что при горении состава, отвечающего соединению NbAl_3 , образуется однофазный продукт NbAl_3 с тетрагональной решеткой и следующими параметрами: $a=5,28 \text{ \AA}$, $c=8,58 \text{ \AA}$. Горение состава $2\text{Nb}+\text{Al}$ сопровождается образованием многофазного продукта — NbAl_3 , Nb_2Al и Nb. При горении смеси $3\text{Nb}+\text{Al}$ в продукте горения обнаружено большое количество непрореагировавшего ниобия, фаза NbAl_3 и следы фазы Nb_2Al . Фаза Nb_3Al и свободный Al не обнаружены.

Увеличение начальной температуры (при горении состава $3\text{Nb}+\text{Al}$) и уменьшение размеров частиц Nb приводит к незначительному увеличению количества фазы Nb_2Al . Изменение плотности образцов на фазовый состав не влияет.

В системе Nb—Ge существует несколько соединений: Nb_3Ge , Nb_5Ge_3 , Nb_3Ge_2 , NbGe_2 (рис. 6). Соединение Nb_3Ge с кубической струк-

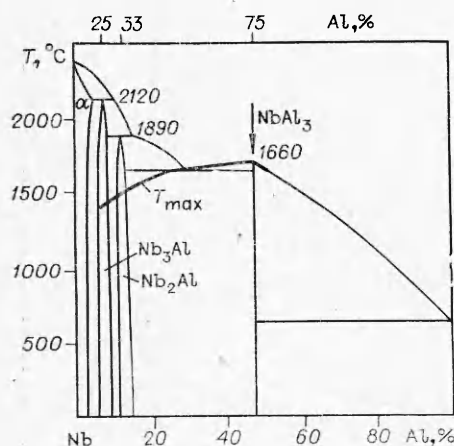


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Nb—Al (нижняя ось — массовая доля Al, верхняя — атомная).

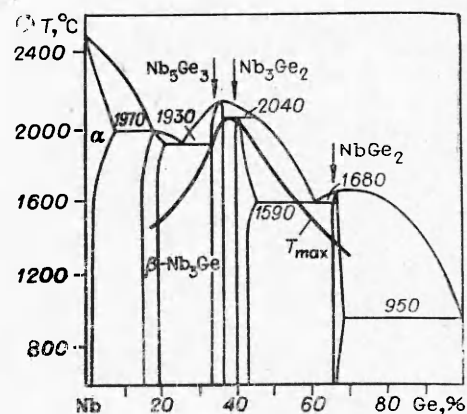


Рис. 6. Диаграмма состояния системы Nb—Ge.

турой типа Cr_3Si (β -фаза) образуется по перитектической реакции при 1970°C . Фазовый состав исследовался на сгоревших образцах, исходное содержание компонентов в которых отвечало соединениям, существующим в системе Nb—Ge . При горении смеси $\text{Nb}+2\text{Ge}$ образуется практически однофазный продукт NbGe_2 . При горении $5\text{Nb}+3\text{Ge}$ также получен однофазный продукт Nb_5Ge_3 . Горение состава $3\text{Nb}+2\text{Ge}$ сопровождается образованием многофазного продукта, в который входят Nb_5Ge_3 , NbGe_2 и, по-видимому, Nb_3Ge_2 (данных о межплоскостных расстояниях этой фазы в литературе не найдено). При горении $3\text{Nb}+\text{Ge}$ образуется многофазный продукт, основную долю которого составляет Nb_5Ge_3 . Также обнаружены NbGe_2 , непрореагировавший Nb и следы неизвестной фазы, по-видимому, Nb_5Ge_2 ; фаза Nb_3Ge не обнаружена.

Увеличение начальной температуры и плотности образцов (при горении состава $3\text{Nb}+\text{Ge}$) на фазовый состав практически не влияет.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1, 3, 4, зависимости скорости горения от концентрации компонентов, размера частиц и плотности образцов при применении предварительного нагрева аналогичны зависимостям скорости горения в системах металл — неметалл [2, 5], металл — металл [6], полученных в обычных условиях эксперимента, т. е. без предварительного нагрева.

Интересно отметить, что характер изменения u и T_{max} от концентрации компонентов в системах Nb—Ge и Nb—Al отличается и связан, по-видимому, с агрегатным состоянием продуктов горения. Так, в смеси Nb—Ge максимальная температура меняется подобно скорости горения. В системе Nb—Al с увеличением концентрации Al (вплоть до 75%) u монотонно растет, в то время как T_{max} в довольно большой концентрационной области (от 40 до 75%) меняется слабо (см. рис. 1). Это связано с достижением температуры эвтектики (1600°C) при концентрации Al 40%; при больших концентрациях Al температура горения равна температуре, отвечающей кривой ликвидус-солидус на диаграмме состояния (см. рис. 5), и не может подняться выше до полного расплавления продукта.

Зависимости максимальной температуры от температуры подогрева для систем Nb—Al и Nb—Ge также значительно отличаются (см. рис. 2). Экстремальный характер T_{max} от $T_{\text{н}}$ при горении состава $3\text{Nb}+\text{Al}$ связан скорее всего с тем, что при достаточно высоких начальных температурах ($850\text{—}950^\circ\text{C}$) алюминий начинает взаимодействовать с ниобием в стадии прогрева, что приводит к понижению суммарного теплового эффекта реакции; в системе Nb—Ge вплоть до температур самовоспламенения никакого взаимодействия компонентов в стадии прогрева, по-видимому, не происходит.

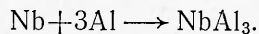
Изменение начальной температуры, а соответственно и максимальной температуры горения (см. рис. 2) практически не влияет на скорость горения. Такая слабая зависимость u от T_{max} свидетельствует о том, что исследуемые реакции являются слабоактивированными.

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ НИОБИЯ С АЛЮМИНИЕМ И ГЕРМАНИЕМ

Некоторые приближенные представления о механизме взаимодействия компонентов в волне горения могут дать результаты измерения максимальных температур горения, если их непосредственно связать

с диаграммой состояния. Дополнительные сведения можно получить из экспериментов по закалке горящих образцов.

Система Nb—Al. При горении этой системы в зависимости от концентрации компонентов может быть два случая, отвечающие различным кинетическим закономерностям процесса. В первом $T_{\max}$ выше точки плавления одного из компонентов (Al) и равна $T_{\text{пл}}$ конечного продукта. Такой случай может реализоваться при концентрации Al 75% (см. рис. 5). При этом в волне горения конечный продукт может частично находиться в жидком состоянии, что приводит к интенсивному протеканию реакции



Во втором случае температура горения выше температуры плавления Al, но ниже точки плавления конечного продукта. Такой случай наблюдается при концентрациях Al, отвечающих образованию соединений Nb_3Al и Nb_2Al . В зоне прогрева, по-видимому, происходит плавление и растекание алюминия, а в зоне горения на поверхности частиц ниобия за счет реакционной диффузии образуется твердый продукт (температура горения ниже температур плавления всех соединений, существующих в системе Nb—Al). При этом в слое образующегося продукта могут расти все фазы, существующие в системе Nb—Al, и рост этих фаз будет определяться лишь кинетикой.

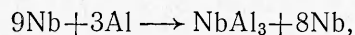
Кинетика роста и условия образования фаз в системе Nb—Al наиболее полно исследованы в работах [7—10]. В частности, в работе [10] определены температурные зависимости коэффициентов взаимодиффузии для NbAl_3 , Nb_2Al , Nb_3Al , (в $\text{см}^2/\text{с}$):

$$\bar{D}_{\text{NbAl}_3} = 2 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{26000}{RT}\right),$$

$$\bar{D}_{\text{Nb}_2\text{Al}} = 4,6 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{57000}{RT}\right),$$

$$\bar{D}_{\text{Nb}_3\text{Al}} = 2,4 \cdot \exp\left(-\frac{86000}{RT}\right).$$

При температуре горения состава $3\text{Nb} + \text{Al}$ ($\sim 1470^\circ\text{C}$) коэффициенты взаимодиффузии для NbAl_3 , Nb_2Al , Nb_3Al равны соответственно: $5 \cdot 10^{-10}$; $1,7 \cdot 10^{-11}$; $4,3 \cdot 10^{-13}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Видно, что быстрее других растет фаза NbAl_3 . Действительно, рентгенофазовый анализ закаленных образцов показал, что при горении $3\text{Nb} + \text{Al}$ в волне горения образуется только соединение NbAl_3 , а большая часть ниобия остается в виде инертного разбавителя. Таким образом, при горении состава $3\text{Nb} + \text{Al}$ идет реакция



и ответственна за распространение волны горения реакция образования NbAl_3 . Фазы Nb_2Al и Nb_3Al растут на границе Nb— NbAl_3 и из-за малых скоростей роста могут образоваться лишь в зоне догорания.

Для системы Nb—Ge наблюдается подобная картина. Первому случаю ($T_{\max} = T_{\text{пл}}$ продукта) отвечает состав $3\text{Nb} + 2\text{Ge}$, второму ($T_{\max} < T_{\text{пл}}$ продукта) — $3\text{Nb} + \text{Ge}$. Взаимная диффузия в системе Nb—Ge и кинетика роста фаз в интервале температур $1300\text{—}1800^\circ\text{C}$ изучена в работе [11]. При температуре горения смеси $3\text{Nb} + \text{Ge}$ ($\sim 1600^\circ\text{C}$) коэффициенты взаимодиффузии в соединениях Nb_3Ge , Nb_5Ge_3 , Nb_3Ge_2 , NbGe_2 равны соответственно $7 \cdot 10^{-9}$, $3 \cdot 10^{-7}$, 10^{-8} , $5 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Видно, что наи-

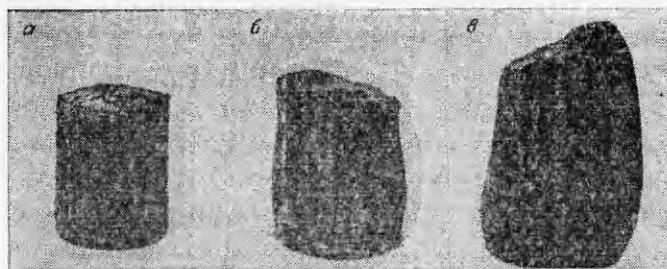
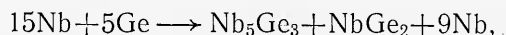


Рис. 7. Внешний вид сгоревших образцов различного состава.

более вероятно образование фаз Nb_5Ge_3 и $NbGe_2$. Рентгенофазовый анализ закаленных образцов показал, что в продукте, непосредственно прилегающем к фронту горения, находится примерно равное количество Nb_5Ge_3 и $NbGe_2$ и много непрореагировавшего Nb.

При горении состава $3Nb+Ge$ реакция идет примерно следующим образом



и ответственны за распространение волны горения реакции образования Nb_3Ge_3 и $NbGe_2$. Фаза Nb_3Ge растет на границе $Nb-Nb_5Ge_3$ и из-за малой скорости роста может образоваться лишь в зоне догорания.

Некоторые особенности горения системы Nb—Ge. Как видно из рис. 1, на скорость и температуру горения, фазовый состав конечного продукта наиболее сильно влияет изменение концентрации Ge: меняется характер горения и внешний вид образцов. При увеличении концентрации германия до 37% наблюдается стационарное горение. При концентрации Ge 37,5—40% (отвечающей u_{max} и T_{max}) горение переходит в автоколебательный режим (рис. 7, а). Образцы при этом становятся прочными и происходит их незначительная усадка. Дальнейшее увеличение концентрации Ge приводит к стационарному горению, а начиная с 60% (рис. 7, б) наблюдается объемный рост образцов, который тем больше, чем больше доля германия (75%, рис. 7, в). Можно предположить, что появление пульсаций связано с фазовыми превращениями, а именно с образованием в волне горения жидкой фазы и последующей кристаллизацией из нее твердых продуктов, что приводит к сильным колебаниям теплофизических и термодинамических характеристик. Следует отметить, что максимальная температура горения данных составов равна температуре перитектической реакции ($2040^\circ C$), в результате которой из жидкой фазы кристаллизуется Nb_3Ge_2 (см. рис. 6).

Объемный рост образцов наблюдается при достаточно больших концентрациях Ge ($\geq 60\%$) и может быть связан с односторонней диффузией атомов Ge в Nb при образовании фазы $NbGe_2$ и с возникновением в слое фазы $NbGe_2$ напряжений. В работе [12] отмечается, что неравенство диффузионных потоков через диффузионный слой приводит к появлению напряжений в последнем, которые или снимаются пластической деформацией при высоких температурах, или разрушают диффузионный слой. Поскольку способность интерметаллидов к пластической деформации мала, особенно при низких температурах, происходит разрушение диффузионного слоя и увеличение объема образца.

Увеличение объема образца при горении металлических порошков (Ni+Al) ранее наблюдалось в работе [13]. Отмечалось, что резкое увеличение объема происходит только в условиях, когда возможно образование фазы Ni_2Al_3 , характерная особенность которой состоит в односторонней диффузии атомов Al при росте.

ПОЛУЧЕНИЕ β -ФАЗ (Nb_3Al , Nb_3Ge) В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Как отмечалось выше, при горении составов $3\text{Nb}+\text{Al}$, $3\text{Nb}+\text{Ge}$ образуются многофазные продукты. Это связано с чрезвычайно медленным ростом фаз Nb_3Al и Nb_3Ge . Естественно, основными параметрами, влияющими на образование этих фаз, являются температура горения, глубина диффузионного слоя (размер частиц Nb) и время, в течение которого продолжается диффузионный перенос компонентов (время охлаждения образца после прохождения фронта горения). Повысить температуру горения нельзя, так как при большем предварительном нагреве образцы самовоспламеняются (см. рис. 3, 4). Увеличить время охлаждения можно, применяя образцы большего диаметра. Однако нагрев образцов большего диаметра затруднителен, поэтому для исследования влияния диаметра образца на фазовый состав использована так называемая «химическая печь». В качестве состава химической печи использовалась смесь $\text{Ni}+\text{Al}$, температура горения которой близка к температурам горения исследуемых смесей и равна 1640°C . Образцы помещались в центр таблеток из смеси $\text{Ni}+\text{Al}$, диаметр которых менялся вплоть до 90 мм. Оказалось, что с увеличением диаметра в исследуемом образце (состав $3\text{Nb}+\text{Al}$) увеличивается доля фазы Nb_2Al , а начиная с $d=60$ мм, появляется фаза Nb_3Al . При диаметре 90 мм количество фазы Nb_3Al увеличивается. При горении состава $3\text{Nb}+\text{Ge}$ образуется двухфазный продукт (Nb_3Ge , Nb_5Ge_3), основную долю которого составляет Nb_3Ge .

Практически однофазный Nb_3Al удалось получить, используя мелкодисперсный ниобий ($r \leq 2-5$ мк); Nb_3Ge получить не удалось и при применении мелкодисперсного Nb. Это связано с тем, что область гомогенности рассматриваемого соединения смещена в сторону ниобия от своего стехиометрического состава (см. рис. 6) и при горении смеси $3\text{Nb}+\text{Ge}$ рассматривается двухфазная область. На полученных образцах измерены температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Полученное для Nb_3Al значение $T_K=17,4$ К хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [14, 15]. Так же хорошая сходимость T_K (6,2 К) наблюдается для состава $\text{Nb}_3\text{Ge}+\text{Nb}_5\text{Ge}_3$ [16, 17].

Поступила в редакцию
28/XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. № 255221, 1967; Бюл. изобр., 1971, 10.
2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений. Отчет ФИХФ. Черноголовка, 1970.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
4. Ю. С. Найброденко и др. Авт. свид. № 420394; Бюл. изобр., 1974, 11.
5. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1974, 10, 2, 201.
6. Ю. С. Найброденко и др.— В сб.: Теория и технология металлотермических процессов. Н., «Наука», 1974.
7. Г. Д. Рик, Г. Ф. Бастинг, Дж. Ван Лоо.— В сб.: Новые тугоплавкие металлические материалы. М., «Мир», 1956.
8. G. Slama, A. Vignes. G. Less-Comm. Metals, 1971, 23, 357.
9. G. Slama, A. Vignes. G. Less-Comm. Metals, 1971, 24, 1.
10. G. Slama, A. Vignes. G. Less-Comm. Metals, 1972, 29, 189.
11. Г. И. Ропами и др.— В сб.: Исследования материалов для новой техники. Тбилиси, 1971.
12. В. И. Кулаков. Эффект Киркендалля в системах Nb—Ge, Nb—Al. Дипломная работа. М., ФТТ АН СССР, 1974.
13. Ю. С. Найброденко. Канд. дис. Томск, 1974.

14. K. Rdetz, E. Z. Saur. Physik, 1962, **169**, 315.
15. P. S. Swartz. Phys. Rev. Lett., 1962, **9**, 448.
16. B. T. Matthias, T. H. Geballe, V. B. Compton. Rev. Mod. Phys., 1963, **35**, 1, 1.
17. C. T. Thompson, J. F. Gerber. Solid State Electronics, 1961, **2**, 259.

КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР ГОРЕНИЯ ТЕТРИЛА

В. Э. Анников, Б. Н. Кондриков

(Москва)

Первая попытка сопоставить с теорией результаты опытов по неадиабатическому горению конденсированных ВВ предпринята нами в [1]. Данные, полученные при изучении горения легколетучего ВВ — метилнитрата, можно описать с помощью теории [2], разработанной для газовых смесей: критический диаметр горения и зависимость скорости горения от диаметра отвечали соотношениям, полученным в предположении независимости критерия Нуссельта от диаметра

$$Pe = u \cdot d_{кр} / \kappa \sim (\beta \cdot \Theta)^{1/2}, \lg(u_{ад}/u) \sim (u \cdot d)^{-2}. \quad (1)$$

В [1, 3] показано также, что для ряда труднолетучих ВВ теория [2] неприменима. Критический диаметр их при одинаковой скорости горения на порядок величины больше, чем у легколетучих ВВ, а скорость горения почти не зависит от диаметра. В [3] высказано предположение, что эти факты объясняются тепловой неустойчивостью горения труднолетучих ВВ. Для веществ с постоянной температурой поверхности влияние тепловой неустойчивости изучено теоретически как в предположении постоянства Nu, так и при следующей из известной формулы Левака зависимости $Nu \sim Re^{2/3}$ [3]. Получено соотношение

$$Pe \sim \left(\frac{\beta \cdot \Theta \cdot e^{\omega_0}}{\omega_0} \right)^b. \quad (2)$$

При $Nu = \text{const}$ $b = 1/2$, при $Nu \sim Re^{2/3}$ $b = 3/4$. Зависимость критического диаметра горения от начальной температуры в обоих случаях сильнее, чем по формуле (1). Этот вывод согласуется с экспериментальными данными, полученными в [3].

В работе [4] принято, что $Nu \sim Re$ и значение Pe на пределе устойчивости получено в виде

$$Pe = a \cdot \beta \cdot \Theta \cdot e^{\omega} / \omega. \quad (3)$$

В формулах (1) — (3) $d_{кр}$ — критический диаметр горения; $u_{ад}$ — адиабатическая скорость горения; κ — коэффициент температуропроводности ВВ; $\beta = d \ln u / dT_0$; $\Theta = T_r - T_0$; $Ze = \beta(T_1 - T_0)$ — критерий Зельдовича; $r = dT_1/dT_0$ — параметр Новожилова; T_r , T_1 и T_0 — температура пламени, поверхности горящего ВВ и начальная; a — постоянная, полученная Новожиловым из решения двумерной задачи о потере тепла при горении; $\omega = 1 - (\sqrt{Ze} - \sqrt{nr})^2$; $\omega_0 = 1 - Ze$ ($\omega = \omega_0$ при $r = 0$). На пределе колебательной неустойчивости $n = 1/2$ (точнее, 0,52), на пределе экспоненциальной неустойчивости $n = 1$.

Теория хорошо объясняет тот фундаментальный факт, что для основных вторичных ВВ число Пекле на пределе горючести на порядок величины больше, чем для газов [4]. Это явление имеет принципиальное значение, так как малая горючесть бризантных ВВ, существенная для обеспечения безопасности производства и применения этих ВВ, никак не влияет на их рабочие детонационные характеристики.