

2. Pfender E., Lee J. C. Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1985, 5, 3, 211.
3. Lee J. C., Chyon J. P., Pfender E. Ibid. 4, 391.
4. Полак Л. С., Гольденберг М. А., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике.— М.: Наука, 1984.
5. Веселов С. Н., Заклязьминский Л. А., Маркачев Ю. Е. ФГВ, 1986, 22, 3, 38.
6. Канторович Б. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
7. Пуртова Е. С. Канд. дис.— М., 1982.
8. Viba V., Masak J., Kloss E. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1978, 17, 1, 92.
9. Бабий В. П., Куваев Ю. Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела.— М.: Энергоатомиздат, 1986.
10. Уокер Ф. П., Остин Л. Г., Тайджен Дж. Дж. Химические и физические свойства углерода.— М.: Мир, 1969.
11. Гиршфельдер Д., Кертинс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
12. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.
13. Чуханов З. Ф. Процессы газификации кокса и проблемы подземной газификации топлив.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.
14. Чуханов З. Ф., Цупров С. А., Карасев В. А. и др. Способ термической переработки измельченного твердого топлива. Патент ФРГ, N 2933402, 2379153/23, 1986.
15. Frederdsorf G. G., Eliot M. A. Coal Gasification in MMLowry. Chemistry of coal utilization: Supplementary volume.— N. Y.: — Wiley, 1968.

Поступила в редакцию 17/II 1987

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И ЦИРКОНИЯ

Ю. В. Фролов, А. Н. Пивкина, Б. Е. Никольский

(Москва)

Экзотермические реакции образования ряда интерметаллидов, в том числе в режиме горения, достаточно подробно исследованы теоретически и экспериментально [1—11], что обусловлено все возрастающей значимостью подобных соединений. В работе [3] исследована скорость горения смесей Al + Ni и Al + Zr, определена ее зависимость от размеров образца, дисперсности компонентов и на основании тепловой теории распространения фронта гомогенной экзотермической реакции [1] получены кинетические константы реакции.

В [9] рассмотрено большое число металлидов, среди которых и алюминиды Ni и Zr. Определены теплоты реакций синтеза ΔH , адиабатические температуры реакции $T'_{ад}$, измерены теплофизические параметры смесей порошков различных дисперсности d_i и степени разбавления инертным веществом, а также скорости реакций синтеза интерметаллидов. Отмечается значительная зависимость скоростей горения смесей порошков и распространения реакции синтеза металлидов от d_i и концентрации m_i компонентов. В [3] указывается, что энергия активации реакции Al + Ni $E = 75 \div 13$ кДж/моль при замене мелкого порошка Ni на крупный. При этом величина ΔH падает с 1377 до 1200 Дж/г.

Скорость горения u Al + Ni практически не зависит от d_{Al} при использовании порошка Ni с размером частиц 41—73 мкм, а в смесях с более мелкодисперсным Ni величина u значительно возрастает по мере увеличения d_{Al} [5].

Нагревание в вакууме брикетов из спрессованных порошков Al + Ni и измерение при этом температуры образцов позволили авторам [6] определить зависимость температуры разогрева смеси от m_{Al} . Измерение скорости горения смеси Al + Zr [7] показало наличие концентрационных пределов горения — реакция образования алюминидов циркония протекает при изменении m_{Al} от 17 до 60 %.

Таким образом, важными факторами для энерговыделения выступают не только d_i и m_i , но и соотношение дисперсностей, пористость среды.

Характеристики использованных порошков

Металл	d , мкм	$\rho_{\text{нас}}$, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	ε при $\rho_{\text{нас}}$
Никель	45—71	3,4	0,35—0,40
Алюминий	33	1,22	0,45
	7	1,74	0,65
Цирконий	45	1,72	0,22
	1	1,97	0,30

Кроме того, существуют так называемые предельные концентрации реагентов, за границами которых самораспространяющаяся реакция не наблюдается. В литературе нет единства взглядов на причины подобного влияния структурных факторов, аргументы разных сторон представляются достаточно убедительными.

В настоящей работе методом дериватографии проведено дополнительное изучение зависимости тепловыделения в реакциях образования алюминидов Ni и Zr от пространственной структуры реакционной среды.

Из порошков металлов (см. таблицу) способом сухого смешения готовили смеси исследуемых композиций. Образцы имели форму таблеток диаметром 10 и высотой 1,5 мм (давление прессования 2000 атм, относительная плотность ε Al + Ni — 0,57 ÷ 0,88; Al + Zr — 0,71 ÷ 0,90). Таблетку устанавливали в платиновом тигле дериватографа марки Derivatograph-1500 °С (рис. 1). Площадь контакта образца с тиглем оставалась постоянной на протяжении всей серии опытов, расположение образца в тигле после проведения эксперимента не изменялось. Опыты проводили в атмосфере аргона со скоростью нагрева 20 град/мин до достижения $T = 1000$ °С. Время тепловой релаксации образцов по оценке составляет 0,4 с. Из условия программируемого нагрева характерное время нагрева образца на 1 °С превышает 3 с. Таким образом, образцы испытывались практически в условиях изотермического нагрева.

Как известно, площадь пика кривой ДТА Σ пропорциональна теплоте химической реакции [12]. В общем случае [13]

$$\Sigma \sim m\Delta H/\lambda,$$

где $\Sigma = \Delta T$ — время; m — масса и λ — коэффициент теплопроводности образца. Отсюда при дифференциальном термическом анализе интерметаллических реакций правомерно проводить качественное сравнение энерговыведения по параметру Z :

$$\Delta H \sim Z = \Sigma\lambda/m.$$

В работе [14] определены значения λ смесей порошков Al + Ni и Al + Zr в зависимости от пористости среды и d_i компонентов. Используя

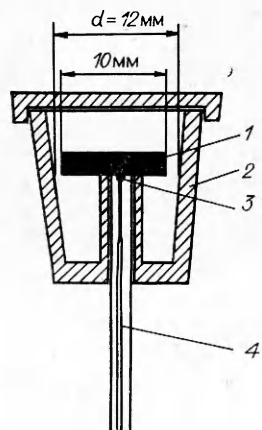


Рис. 1. Схема установки образца.

1 — образец; 2 — платиновый тигель с крышкой; 3 — спай термопары; 4 — держатель.

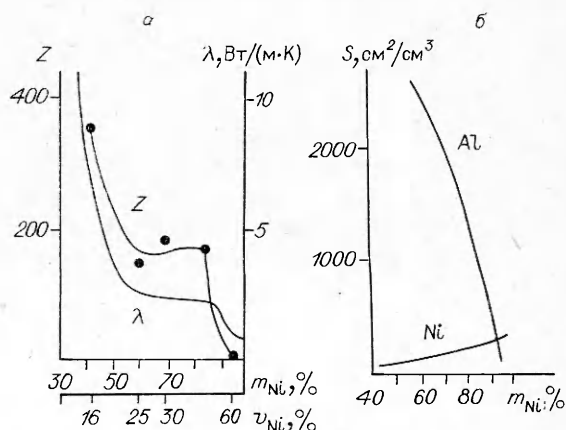


Рис. 2. Параметры смесей Al + Ni; $d_{\text{Al}} = 7$ мкм, $d_{\text{Ni}} = 45 \div 71$ мкм.

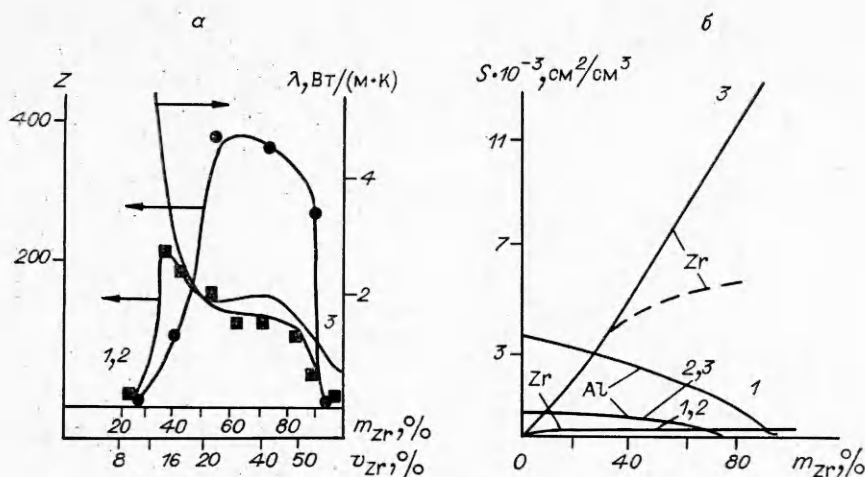


Рис. 3. Параметры смесей Al + Zr.
 d_{Zr} , мкм: 1, 2 — 45, 3 — 1; d_{Al} , мкм: 1 — 7, 2, 3 — 33.

полученные авторами эмпирические графические зависимости, можно определить эффективное значение $\lambda_{эфф}$ для составов, исследуемых в настоящей работе. На рис. 2, 3 показано, как изменяется $\lambda_{эфф}$ по мере изменения массовой и объемной v_i концентрации компонентов. Составы с $m_{Ni} > 50\%$ обладают более низкой теплопроводностью, чем смеси с $m_{Al} > 50\%$. Аналогичная зависимость отмечается для составов с Zr: при $m_{Zr} > 50\%$ λ резко снижается.

На рис. 2, 3 приведены значения параметров Z для исследованных составов. Эксперимент в каждом случае повторен не менее трех раз, относительная погрешность результатов не более 10%. В составах насыпной плотности выделение тепла за счет реакции образования интерметаллидов не регистрируется до $T = 1000^\circ C$ (в условиях дериватографа), но при этом четко фиксируется плавление Al.

Экзотермический пик реакции в прессованных образцах Al + Ni наблюдается при $T = 520 \div 560^\circ C$, Al + Zr — при $T = 580 \div 600^\circ C$. Однако масса образца остается неизменной. Характерно, что до начала реакции компоненты находятся в твердом состоянии (температура плавления Al $660^\circ C$), плавление происходит в волне интенсивного саморазогрева в результате реакции: адиабатические температуры реакций Al + 2Zr и Al + Ni равны соответственно 1650 и $1640^\circ C$ [9].

Варьирование дисперсностью и концентрацией компонентов в смеси позволило оценить энерговыделение (пропорциональное параметру Z) при различном их соотношении. На рис. 2, а представлены результаты экспериментов в координатах $Z = f(m_i)$. Максимальное значение Z получено при соотношении атомов Al/Ni = 1/1, что подтверждается термодинамическими данными [15]. На рис. 3, а показаны результаты аналогичных исследований смесей Al + Zr. Характерно, что при определенной концентрации происходит резкое изменение энерговыделения за счет протекания интерметаллической реакции.

На рис. 4 представлены так называемые пороговые концентрации Al и Zr: $v_{Zr} \approx 15 \div 20\%$, $v_{Al} \approx 13 \div 15\%$. В допороговой области (I) энерговыделение пренебрежимо мало. При превышении пороговых значений объемного содержания компонента величина Z возрастает скачкообразно, в запороговой области (III) она имеет максимум (см. рис. 3), соответствующий образованию наиболее устойчивого соединения AlZr [15]. Наличие пороговых объемных концентраций компонентов свидетельствует о существовании в рассматриваемых гетерогенных системах закономерностей, связывающих структурные параметры реакционной среды с ее энергетическими характеристиками.

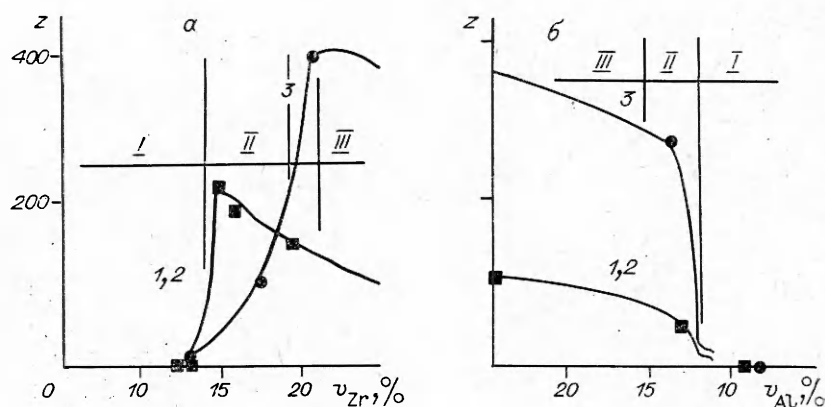


Рис. 4. Пороговые значения концентраций компонентов в смеси (обозначения — см. рис. 3).

Дисперсность оказывает различное влияние на Z . На рис. 2, б и 3, б представлены зависимости удельной поверхности компонентов в единице объема от их концентрации:

$$S_i = N_i 4\pi r_i^2 = 3 \frac{v_i}{r_i}.$$

Характерно, что в смесях с $d_{Zr} = 45$ мкм замена мелкого алюминия $d_{Al} = 7$ мкм на крупный (33 мкм) практически не изменяет энерговыделения, хотя S_{Al} при этом значительно уменьшается. Напротив, количество выделившегося при интерметаллической реакции тепла в смесях с мелким цирконием $d_{Zr} \approx 1$ мкм увеличивается в $2 \div 2,5$ раза по сравнению со смесями $d_{Zr} \approx 45$ мкм. Удельная поверхность частиц Zr при этом возрастает в ~ 50 раз. Таким образом, энерговыделение реакции Al + Zr определяется дисперсностью более тугоплавкого компонента Zr.

Правомерно ожидать более резкого увеличения параметра Z на смесях с мелким Zr, поскольку $\Delta H \sim S(\eta)f(\eta)$, где η — полнота протекания реакции; $f(\eta)$ — кинетический фактор. Одна из возможных причин непропорционального изменения удельной поверхности и тепловыделения — уменьшение реакционной поверхности за счет контактирования одноименных частиц. Действительно, если принять, что частицы каждого компонента монодисперсны и имеют сферическую форму, то среднее число контактов одной частицы с частицами того же металла (если число контактов подчиняется распределению Пуассона): $N_k = -8 \ln(1 - \beta)$ [16], где β — объемная доля частиц компонента в двухфазной системе. Эта зависимость справедлива при относительно небольшом содержании металла. В прессованных образцах невысокой пористости можно считать $N_k^{\max} = 12$.

При контактировании двух одноименных частиц реакционная поверхность уменьшается на $1/12$, трех — на $2/12$ и т. д. Элементарный расчет показывает, что при высокой дисперсности снижение S может быть значительным. На рис. 3, б штриховой линией показано возможное снижение реакционной поверхности циркония за счет контактирования мелких частиц Zr между собой.

Таким образом, изменение структуры смеси — увеличение числа контактов одноименных частиц между собой при росте концентрации компонента — может приводить к снижению удельной реакционной поверхности реагента и, как следствие, к снижению энерговыделения.

При осуществлении интерметаллических реакций в смесях порошков металлов центры энерговыделения — очаги реакции — пространственно локализованы. Если характерное время тепловой релаксации среды, окружающей центры, становится меньше характерного времени реакции, то все тепло из локального очага успевает рассеиваться в образце, не ини-

цируя реакции в соседних центрах [3]. При превышении времени тепловой релаксации над временем реакции улучшаются условия для передачи тепла из зоны реакции в зону прогрева. Реакция в соседних к очагу центрах начинается при более высокой температуре и протекает с более высокой скоростью. Это создает условия для самоускорения и самораспространения ее по непрореагировавшей смеси.

Связанность элементов макронеоднородной структуры — предмет изучения теории протекания. В ней постулируется эмпирический факт (подтвержденный многочисленными машинными экспериментами) существования критической объемной концентрации компонента, при которой наступает так называемый порог протекания. При этом в макронеоднородной системе образуется бесконечная цепь одноименных частиц — бесконечный кластер, в отличие от кластеров конечной длины — хаотически расположенных цепочек частиц конечной длины. При случайной упаковке сферических частиц величина порога протекания составляет $16 \pm 3\%$ объема системы [17—19], по другим данным — $15 \div 25\%$.

При концентрации компонента ниже пороговой свойства системы определяются в основном свойствами другого компонента (изменение λ на рис. 2, а, 3, а), при превышении порога протекания происходит переход в другое «фазовое» состояние — и по характеру изменения свойств система приближается к гомогенным средам [18] (изменение Z на рис. 2, а, 3, а).

В исследованных смесях концентрационные пороги по Al и Zr составляют $13 \div 20\%$ объема. При превышении этих значений реакционная поверхность, на которой осуществляется интерметаллическая реакция, становится непрерывной. Это резко улучшает условия передачи тепла между центрами. С другой стороны, изменяется коэффициент теплопроводности смесей и возрастает время тепловой релаксации среды. Реакция становится самораспространяющейся — система переходит в новое качественное состояние, когда фиксируется энерговыделение в результате протекания интерметаллической реакции. С точки зрения горения пороговые концентрации компонентов незначительно отличаются от концентраций на пределах горения, при превышении которых смесь (например, Al + Ni [3]) способна к самостоятельному горению с высокими скоростями.

Подведем итоги проведенного исследования.

1. Изучена зависимость теплового эффекта интерметаллических реакций Al + Ni и Al + Zr методом дериватографии от содержания в смеси компонентов различной дисперсности. Показано, что пространственная структура определяет условия распространения тепла в смеси, которые, в свою очередь, регулируют закономерности энерговыделения при осуществлении в объеме экзотермических реакций.

2. Выявлено наличие пороговых концентраций компонентов по энерговыделению: объемная концентрация циркония $15 \div 20\%$; алюминия — $13 \div 15\%$. Значения пороговых концентраций соответствуют условию образования бесконечного кластера одноименных частиц, что резко изменяет теплофизические параметры системы в целом и существенно меняет условия теплопередачи от очага реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Теория безгазового горения. Препринт ОИХФ.— Черноголовка, 1973.
2. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. ФГВ, 1971, 7, 1.
3. Найбороденко Ю. С., Итин В. И. ФГВ, 1975, 11, 3.
4. Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. ФГВ, 1976, 12, 5.
5. Найбороденко Ю. С., Итин В. И.— В кн.: Горение и взрыв.— М.: Наука, 1975.
6. Найбороденко Ю. С., Итин В. И.— В кн.: Горение и взрыв.— М.: Наука, 1972.
7. Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В., Филатов В. М.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1.— Черноголовка, 1981.

8. Hardt A. P., Phung P. V. Proceedings of the 5-th Intern. pyrotechnics seminar, July 1976, Colorado.
9. Hardt A. P. Comb. Flame, 1973, 21, 77.
10. Hardt A. P. J. Phys. Chem., 1959, 63, 2059.
11. Интерметаллические соединения.— М.: Мир, 1970.
12. Уэндландт У. Термические методы анализа.— М.: Мир, 1978.
13. Melling R., Wilburn F. M. Anal. Chem., 1969, 41, 1275.
14. Александров В. В., Груздев В. А., Коваленко Ю. А. ФГВ, 1985, 21, 1.
15. Верятин И. Л. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ.— М.: Атомиздат, 1965.
16. Haller W. J. Chem. Phys., 1965, 42, 2.
17. Percolation structures and processes. Annals of the Israel Physical Society. V. 5.— N. Y., 1983.
18. Zallen R. The Physics of Amorphous solids.— N. Y., 1983.
19. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников.— М.: Наука, 1979.

Поступила в редакцию 15/XII 1986

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ ЗАЖИГАНИЯ ПРИ УЧЕТЕ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

И. Г. Дик, А. М. Селиховкин
(Томск)

Теория зажигания конденсированного вещества, построенная в предположении, что в твердой фазе протекает одна (суммарная) экзотермическая реакция [1, 2], нередко применяется для нахождения кинетических параметров химического превращения при высокой температуре.

Пусть в конденсированном веществе протекает несколько параллельных реакций, каждая со своими кинетическими и энергетическими характеристиками. Скорость тепловыделения каждой i -й реакции, идущей по закону $Q_i z_i \exp(-E_i/RT)$, становится равной $i + 1$ -й при температуре

$$T_n = (E_{i+1} - E_i) [R \ln(Q_{i+1} z_{i+1} / Q_i z_i)]^{-1}, \quad (1)$$

существование и положительность которой при $E_{i+1} > E_i$ обеспечена, если $Q_{i+1} z_{i+1} > Q_i z_i$. Эти неравенства считаем выполняющимися. Если разница в энергиях активации достаточно велика, изменение общего тепловыделения вблизи T_n может быть сильным. Характеристики зажигания при температуре зажигания $T_s < T_n$ будут определяться в основном реакцией с меньшей энергией активации, при $T_s > T_n$ — наоборот.

Рассматривается задача зажигания полубесконечного объема твердого вещества при нагреве поверхности: а) накаливаемой пластиной постоянной температуры T_s ; б) потоком постоянной интенсивности q . Математическая постановка (без учета выгорания) задачи:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \sum_{i=1}^n Q_i z_i \exp(-E_i/RT),$$

$$T(x, 0) = T_n, \quad T(\infty, t) = T_n,$$

$$\text{а) } x = 0, \quad T = T_s; \quad \text{б) } x = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = -q/\lambda.$$

Решение задачи о зажигании конденсированного вещества накаливаемой пластиной квазистационарным методом [1] дает для периода индукции зажигания

$$t_s = c\rho (1 - T_n/T_s)^2 \left[\left[2\pi R \sum_{i=1}^n Q_i z_i \exp(-E_i/RT) \right] \right]. \quad (2)$$