

В заключение отметим, что наличие спонтанного излучения в случае адиабатического взаимодействия ($\omega_0 \tau_{sp} \gg 1$) уменьшает влияние ангармоничности колебаний на релаксацию двухатомных молекул в среде инертного газа. Относительный вклад спонтанного излучения в процесс дезактивации (термической плюс радиационной) при заданном $\alpha = \tau_1/\tau_0$ быстро уменьшается с ростом влияния ангармоничности, т. е. с увеличением параметра адиабатичности, начальной колебательной температуры бальцмановского распределения или энергетической координаты пика распределения начального инверсного распределения.

Сравнение классического и квантовомеханического способов расчета показывает, что при описании процессов радиационной дезактивации классический расчет в диффузионном приближении дает достаточно точный результат для систем с $N \gg 1$ ($N > 20$); для $N \geq 20$ он предпочтительнее одноквантового приближения квантового расчета. Для процесса радиационной дезактивации начального бальцмановского распределения критерием «классичности» системы может служить условие $(\omega_0/kT_0) \leq 1$.

Поступила в редакцию
11/X 1976,
после доработки — 7/1 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Н. Сафарян, О. В. Скребков. ФГВ, 1975, 11, 4.
2. М. Н. Сафарян. ПМТФ, 1972, 4.
3. М. Н. Сафарян, О. В. Скребков. Препринт ИПМ АН СССР, М., 1974.
4. N. Dieu. J. Chem. Phys., 1974, 60, 4109.
5. N. Jonathan, S. Okuda, D. Timlin. Mol. Phys., 1972, 24, 1143.
6. H. S. Heaps, G. Herzberg. Zs. Phys., 1952, 123, 48.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ НА ВОЗДУХЕ

В. А. Грива, В. И. Розенбанд

(Черноголовка)

Для исследования воспламенения металлов в газообразной окислительной среде необходимо изучение кинетики реагирования металлов с газами. Обычно для этих целей применяются гравиметрические или волюмометрические методы, в которых за протеканием химической реакции следят по изменению веса исследуемого образца или количеству поглощенного газа в изотермических условиях. В последнее время для этих целей применяются некоторые неизотермические термографические методы, основанные на программированном нагревании электрическим током тонких металлических нитей в потоке газообразного окислителя или определении кинетики по данным реакционного разогрева при раздельном предварительном нагреве реагентов [1, 2].

В данной работе на примере реакции окисления циркония на воздухе исследуется кинетика гетерогенной поверхностной реакции для системы металл — газ, используется метод дифференциального термического анализа (ДТА) с применением метода «теплового разбавления» [3]. «Тепловое разбавление», при котором исследуемое вещество помещается в металлический блок-разбавитель, позволяет максимально

приблизить теплофизические характеристики исследуемого образца к параметрам эталона и исключить большие разогревы, которые могут привести к появлению в ходе реакции пространственной неизотермичности в образце.

Два блока-разбавителя массой 4,2 г, изготовленные из нержавеющей стали Х18Н9Т (один с порошком циркония массой $m=0,1$ г, а другой с инертной окисью алюминия), помещались в печь установки ПРТ-1000 М, которая позволяла осуществлять программированный линейный нагрев с заданной скоростью. В ходе эксперимента с помощью хромель-алюмелевых термопар измерялись разность температур между блоками ΔT (сигнал ДТА), температура блока с цирконием T и температура стенки печи T_0 . Сигнал ДТА подавался на прибор Ф-116/1, используемый для усиления малых напряжений, и записывался на самописце КСП-4. Экспериментальные кривые обрабатывались по схеме, приведенной в работе [4]. Окончательные уравнения для расчета скорости тепловыделения q' , количества выделившегося тепла q и суммарного теплового эффекта реакции окисления Q имеют следующий вид:

$$q' = CM \cdot d\Delta T/dt + CM\omega \cdot \Delta T/\Delta T', \quad (1)$$

$$q = CM\Delta T + CM\omega \int_0^t \frac{\Delta T}{\Delta T'} dt, \quad (2)$$

$$Q = \frac{CM\omega \int_0^\infty \frac{\Delta T}{\Delta T'} dt}{m}, \quad (3)$$

где C — суммарная теплоемкость блока и инертного вещества; M — суммарная масса блока и инертного вещества; Q — тепловой эффект реакции окисления; m — масса исследуемого вещества; ω — скорость нагрева; $\Delta T'$ — разность температур между эталоном и стенкой печи.

Коэффициент теплоотдачи, характеризующий теплообмен между блоком и печью, определялся предварительно по величине $\Delta T'$. Вычис-

ление величин $\frac{d\Delta T}{dt}$ и $\int_0^t \frac{\Delta T}{\Delta T'} dt$ проводилось с помощью ЭВМ.

Продлав серию экспериментов с разными темпами нагрева, исключив из рассмотрения время и переходя обычным образом от неизотермических кинетических кривых к изотермическим [5], можно получить серию кривых $q'(q)$ при $T = \text{const}$ и установить вид кинетического закона. Для общности и сопоставления получаемых результатов с данными других авторов значения q' и q пересчитывались на единицу реакционной поверхности в предположении, что в используемом диапазоне температур (350—550°C) тепловыделение обусловлено в основном поверхностной реакцией окисления (растворение кислорода в Zr в этом диапазоне температур несущественно [6]), и общее изменение поверхности реакции вследствие выгорания незначительно (глубина выгорания составляет <20%).

В эксперименте использовался цирконий марки М-41, ЦМТУ-3145-52 с фракцией менее 45 мкм. Скорость нагрева составляла 5, 2,5, 1,25 и 0,63 град/мин. При этих темпах нагрева перепад температур в блоке диаметром 7 мм на квазистационарном участке составляет менее 0,2°. Время фильтрации, оцененное по определенному для порошка Zr коэффициенту газопроницаемости [2], составляет ~1 с. Это позволяет считать, что фильтрационные затруднения отсутствуют, и в реакции участвует вся внутренняя поверхность образца. К такому же выводу приводят данные химического анализа по содержанию кислорода в разных

слоях образца в ходе реакции. Полная внутренняя поверхность образца, определенная по методу [7], составляла $3 \cdot 10^2 \text{ см}^2$.

На рис. 1 для различных температур показана зависимость скорости тепловыделения q'_0 от количества выделившегося тепла q_0 , пересчитанная на единицу реакционной поверхности при сведении неизотермических кривых к изотермическим. С ростом q_0 скорость тепловыделения падает, что свидетельствует о торможении процесса продуктами реакции. Процесс окисления описывается логарифмическим законом, т. е.

$$\lg q'_0 = \lg k_1 - k_2 q_0,$$

где константа k_2 определяется по углу наклона прямой, а k_1 — по пересечению продолжения этих прямых с осью ординат.

Константа k_2 , характеризующая степень торможения процесса слоем образовавшегося конденсированного продукта реакции, сама зависит от температуры, уменьшаясь с ростом T . Такая зависимость, впервые обнаруженная в [1], есть следствие увеличения с ростом температуры диффузионной подвижности частиц, определяющих протекание химической реакции.

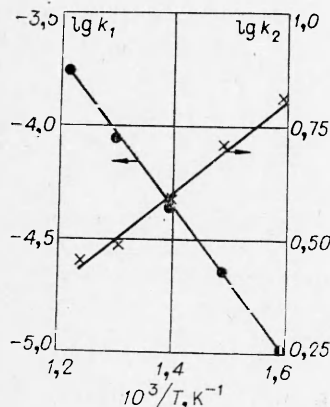


Рис. 2.

Аналогичный вид закона был получен в работе [1] при изучении электротермографическим методом окисления циркониевой проволоки. Разница в численных значениях обусловлена различной чистотой и технологией изготовления используемых материалов. Ослабление торможения процесса в ходе реакции наблюдалось также при изучении окисления циркония на воздухе гравиметрическим методом [8]. Ниже приведены значения Q , определенные по (3) при различных скоростях нагрева:

ω , град/мин	Q , кал/г
0,63	1250
1,25	1420
2,5	1130
5	1150

Данный метод наиболее удобен для изучения кинетики взаимодействия двойных конденсированных безгазовых систем (интерметаллиды, системы металл — неметалл и т. д.), когда обычные гравиметрические и волюмометрические методы неприменимы, а использование упомянутых выше неизотермических термографических методов [1, 2] представляет значительные трудности.

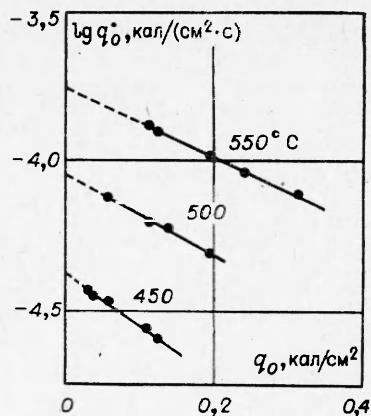


Рис. 1.

Поступила в редакцию
15/IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Григорьев.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. М., «Наука», 1975.
2. В. И. Розенбанд, Е. А. Макарова. ФГВ, 1976, 12, 5.
3. Е. П. Гончаров, Г. И. Дриацкая и др. Докл. АН СССР, 1971, 2, 197.
4. Е. П. Гончаров, А. Г. Мержанов и др.— В сб.: Катализаторы основного органического синтеза. Вып. 68. Л., ГИПХ, 1973.
5. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1.
6. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
7. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаева и др. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха. М., Изд-во АН СССР, 1957.
8. Окисление металлов. Т. 2. Под ред. Ж. Бенара. М., «Металлургия», 1968.

СКОРОСТЬ ЗВУКА В УДАРНО-СЖАТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ. ПОРИСТОЕ ВЕЩЕСТВО

А. П. Рыбаков

(Челябинск)

Воспользовавшись уравнением состояния Ми—Грюнайзена [1], можно получить [2] для ударной адиабаты уравнение с предельным сжатием $h=2/\Gamma_0+1$.

$$p_\Gamma = \frac{(h-1)p_x - 2/V \cdot E_x}{h - k \cdot V_0/V}, \quad (1)$$

где $k=V_{00}/V_0$ — коэффициент пористости; V_{00} , V_0 — начальные удельные объемы пористого и сплошного вещества; p , E — давление и внутренняя энергия; индекс Γ означает принадлежность к ударной адиабате; индекс x — к кривой холодного сжатия.

В уравнении (1) предполагается, что электронное давление и энергия малы, параметр Грюнайзена постоянен ($\Gamma=\Gamma_0$), а начальная энергия вещества E_0 не учитывается.

Воспользуемся для p_x формулой (16) из работы [3]. В таком случае для E_x получим

$$E_x = \frac{c_0^2}{4\beta} \left\{ \frac{1}{4\beta} \left[\exp 4\beta \left(1 - \frac{1}{\sigma} \right) - 1 \right] - \left(1 - \frac{1}{\sigma} \right) \right\}. \quad (2)$$

В формуле (2) c_0 и β — коэффициенты в соотношении между волновой D и массовой u скоростью; c_0 имеет смысл гидродинамической скорости звука в сплошном теле при нормальных условиях; $\sigma=V_0/V$ — сжатие.

В выражениях для p_x и E_x показательную функцию разложим в ряд и удержим в разложении два первых члена. Затем подставим это в уравнение (1) и получим уравнение ударной адиабаты пористого тела

$$p_\Gamma = \frac{c_0^2}{V_0} \cdot \frac{(h-1)(\sigma-1)}{\sigma(h-k\sigma)}. \quad (3)$$

Волновая скорость связана с давлением и удельным объемом следующим образом: $D=kV_0[p_\Gamma/(kV_0-V)]^{1/2}$. Подставляя сюда p_Γ из (3), получим

$$D^2 = c_0^2 \frac{k^2(h-1)(\sigma-1)}{(k\sigma-1)(h-k\sigma)}. \quad (4)$$