

10. J. W. Meyer, A. K. Oppenheim. 14-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1972.
 11. S. Taki, T. Fujiwara. 14-th Symp. (Intern.) on Combustion, 1972.
 12. Е. С. Щетников. Физика горения газов. М., Наука, 1965.
 13. Л. И. Седов. Методы подобия и размерности в механике. М., Наука, 1972.
 14. А. А. Васильев, Ю. А. Николаев. ФГВ, 1976, 12, 5.
 15. Ю. А. Николаев, М. Е. Топчиян. ФГВ, 1977, 13, 3.
 16. В. П. Коробейников. Задачи теории точечного взрыва в газах. М., Наука, 1973.
 17. G. P. Glass, G. B. Kistiakowsky et al. J. Chem. Phys., 1965, 42, 2.
 18. D. R. White. 14-th Symp. (Intern.) on Combustion, Berkeley, 1966.
 19. R. A. Strehlow, R. E. Maurer, S. Rajan. AIAA J., 1965, 7, 2.
 20. J. L. Lee, H. Matsui. Combustion and Flame, 1977, 28, 1.
 21. T. Tsuboi, H. G. Wagner. 15-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1974.
 22. A. Burgat, A. Lifshitz et al. 13-th Symposium (Intern.) on Combustion, Pittsburgh, 1971.
 23. O. C. Bull, J. E. Elsworth et al. Appl. Phys., 1976, 9.
 24. VI Международный коллоквиум по газодинамике взрыва и реагирующих систем. ФГВ, 1978, 14, 4.
 25. С. М. Когреко, В. В. Адушкин, А. Г. Лямин. ИТПГВ, 1965, 1, 2.
 26. Ф. А. Баум и др. Физика взрыва. М., Наука, 1975.
 27. R. W. Crossley, E. R. Dorko et al. Comb. and Flame, 1972, 19, 3.
-

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА СИСТЕМ ГАФНИЙ — БОР И ТАНТАЛ — УГЛЕРОД НА ОСНОВЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЙ

*E. A. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдущин
(Томск)*

Взаимодействие в системах металл — металл, металл — неметалл может описываться на основе представлений реакционной диффузии и определяться диаграммами состояний этих систем [1—6]. Анализ различных неизотермических процессов в таких системах (в предположении о наличии локального термодинамического равновесия) заключается в совместном решении уравнений теплопроводности с соответствующей диффузионной задачей, вид которой диктуется фазовой диаграммой. Таким образом, реализуется определенный методологический подход к описанию неизотермического взаимодействия в конденсированных системах: фазовая диаграмма — теплофизическая обстановка — макрокинетика различных процессов.

В данной работе указанный подход применяется к задаче о воспламенении частиц или нитей металлов IV группы, покрытых слоем бора, и частиц металлов V группы с углеродом. Тип фазовой диаграммы внутри каждой группы остается неизменным. Конкретные расчеты проводились на примерах систем гафний — бор и tantal — углерод (рис. 1).

При решении задачи исходим из следующих допущений: 1) влиянием кривизны на процесс диффузии при разогреве пренебрегается в силу малости толщин слоев образующихся фаз по сравнению с радиусом частицы в момент воспламенения; 2) начальная толщина пленки продуктов не учитывается; 3) объем реагирующей системы считается неизменным; 4) образование твердых растворов не учитывается ввиду очень незначительной растворимости неметалла в металле (см. рис. 1, а, б). В этом случае уравнение теплового баланса, определяющее температуру реагирующей системы, можно записать в виде [8, 9].

$$C_t dT/dt = S [\Phi(T, \delta_1, \delta_2) - \alpha(T - T_0) - \varepsilon_0 \sigma (T^4 - T_0^4)]. \quad (1)$$

Здесь $C_t = c_v V$, c_v — теплоемкости (суммарная и единицы объема системы); V , S — полный объем и поверхность системы; T_0 , T — начальная

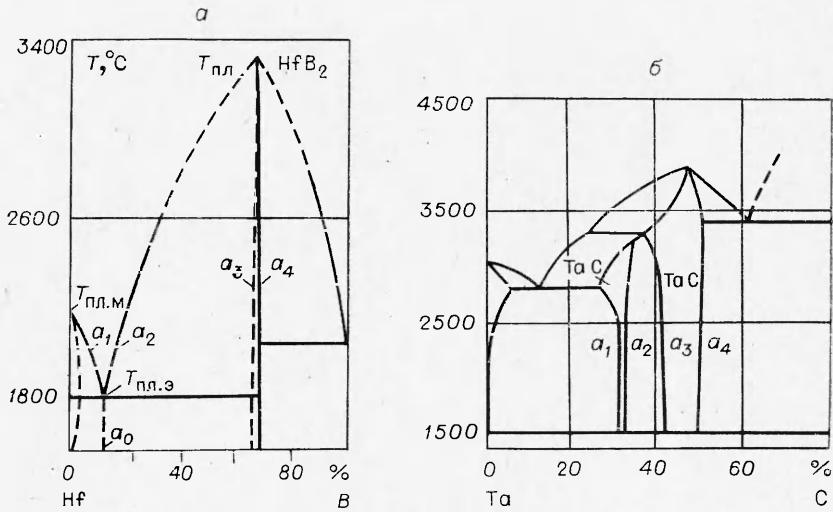


Рис. 1. Диаграммы состояний систем гафний — бор (a) и тантал — углерод (б) [7], a_1 — a_4 — области гомогенности фаз.

и текущая температура; α — коэффициент теплоотдачи; ε_0 — степень черноты; σ — постоянная Стефана — Больцмана; t — время; δ_1 , δ_2 — толщины слоев образующихся фаз; Φ — функция тепловыделения.

Вид Φ находится из решения соответствующих диффузионных задач, которые в общем случае должны учитывать смену кинетики тепловыделения и роста диффузионных слоев при переходе через особые точки фазовой диаграммы. Такими точками, как известно, являются температуры плавления эвтектик, исходных компонентов и продуктов реакций.

Для систем типа $Hf + B$ особый интерес представляет первая из указанных точек — температура плавления низшей эвтектики $T_{\text{пл.э}}$. После плавления эвтектики происходит изменение кинетики тепловыделения, связанное с образованием новой фазы,

$$\Phi = \begin{cases} QP_2 & \text{при } T_0 \leq T \leq T_{\text{пл.э}}, \\ (Q_p - Q)P_1 + QP_2 & \text{при } T > T_{\text{пл.э}}, \end{cases} \quad (2)$$

где Q , Q_p — тепловые эффекты образования продукта и растворения бора в эвтектике в расчете на 1 г неметалла; $P_1 = f_1(T, \delta_1, \delta_2)$, $P_2 = f_2(T, \delta_1, \delta_2)$ — потоки неметалла в продукт и из пленки продукта в эвтектику.

В системе тантал — углерод температура плавления низшей эвтектики, согласно расчетам [10], находится выше адиабатической температуры горения, поэтому для $Ta + C$ функция тепловыделения остается неизменной в течение всего времени разогрева

$$\Phi = (Q_1 - Q_2)P_1 + Q_2P_2, \quad (3)$$

где Q_1 , Q_2 — тепловые эффекты в расчете на 1 г неметалла первой (Ta_2C) и второй (TaC) фазы соответственно.

Диффузионная задача с учетом стефановского потока имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x_1(t) \leq x \leq x_2(t), \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= D_2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x_2(t) \leq x \leq x_3(t) \end{aligned} \quad (4)$$

при

$$\begin{aligned} x = x_1: \quad c &= c_1, \quad c_1 \frac{dx_1}{dt} = -D_1 \frac{\partial c}{\partial x}(x_1 + 0)/\partial x; \\ x = x_2 - 0: \quad c &= c_2; \\ x = x_2 + 0: \quad c &= c_3, \quad (c_3 - c_2) \frac{dx_2}{dt} = -D_2 \frac{\partial c}{\partial x}(x_2 + 0)/\partial x + \\ &\quad + D_1 \frac{\partial c}{\partial x}(x_2 - 0)/\partial x; \\ x = x_3: \quad c &= c_4, \quad (1 - c_4) \frac{dx_3}{dt} = D_2 \frac{\partial c}{\partial x}(x_3 - 0)/\partial x. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь c — эффективная концентрация неметалла в фазах, связанная с истинной соотношением $c = (1 + \alpha_1)a/(1 + \alpha a_1)$, $\alpha_1 = (\rho_m - \rho_n)/\rho_n$ [6]; c_i — эффективные концентрации границ областей гомогенности, меняющиеся с температурой в соответствии с диаграммой состояний ($i = 1, \dots, 4$); $D_i = D_{i0} \exp(-E_i/RT)$ — коэффициенты диффузии неметалла в фазах; D_{i0} , E_i — предэкспоненты и энергии активации ($i = 1, 2$); R — газовая постоянная; x — координата; x_1 , x_2 , x_3 — положение границ раздела фаз; плотности продуктов выражаются через плотности металла $\rho_i = \rho_m/(1 + \alpha_1 \bar{a}_i)$, где $a_1 \leq \bar{a}_1 \leq a_2$, $a_3 \leq \bar{a}_2 \leq a_4$; $\rho_n = \rho_m/(1 + \alpha_1)$. Индекс $i = 1$ относится к фазе Ta_2C и эвтектике системы $Hf + B$, индекс $i = 2$ — к фазам TaC и HfB_2 .

Уравнения (4), (5) описывают тот случай взаимодействия в рассматриваемых системах, когда в результате реакции образуются две фазы: Ta_2C и TaC в системе тантал — углерод, эвтектика и HfB_2 в системе гафний — бор (см. рис. 1). Соответствующая задача при $T \leq T_{пл.з.}$, когда в системе $Hf + B$ практически образуется один диборид гафния, следует из (4), (5) при $c_1 = c_2 = 0$. Потоки неметалла через движущиеся границы раздела фаз x_2 , x_3 (в направлении x) определяются соотношениями

$$\begin{aligned} P_1 &= \rho_n [D_1 \partial c(x_2 - 0)/\partial x + c_2 dx_2/dt], \\ P_2 &= \rho_n [D_2 \partial c(x_3 - 0)/\partial x + c_4 dx_3/dt]. \end{aligned} \quad (6)$$

Рассматриваемый класс систем характеризуется достаточно узкими областями гомогенности фаз [7], что позволяет использовать квазистационарное приближение при решении диффузионной задачи. Справедливость такого подхода в случае однофазных систем подтверждается результатами [11].

Подставляя квазистационарное решение системы (4), (5)

$$\begin{aligned} c &= c_1 + \frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} (x - x_1), \quad x_1 \leq x \leq x_2; \\ c &= c_4 - \frac{c_4 - c_3}{x_3 - x_2} (x_3 - x), \quad x_2 \leq x \leq x_3 \end{aligned}$$

в граничные условия (5), получим уравнения, описывающие закон роста диффузионных слоев в неизотермических условиях

$$d\delta_1/dt = \left(\frac{c_2 - c_1}{c_1} + \frac{c_2 - c_1}{c_3 - c_2} \right) D_1(T)/\delta_1 - \frac{c_4 - c_3}{c_3 - c_2} D_2(T)/\delta_2, \quad (7)$$

$$d\delta_2/dt = \left(\frac{c_4 - c_3}{1 - c_4} + \frac{c_4 - c_3}{c_3 - c_2} \right) D_2(T)/\delta_2 - \frac{c_2 - c_1}{c_3 - c_2} D_1(T)/\delta_1. \quad (8)$$

При этом выражения для потоков (6) принимают вид

$$P_1 = \rho_n \left[(c_2 - c_1) \left(1 + \frac{c_2}{c_3 - c_2} \right) D_1(T)/\delta_1 - c_2 \frac{c_4 - c_3}{c_3 - c_2} D_2(T)/\delta_2 \right], \quad (9)$$

$$P_2 = \rho_n \left(1 + \frac{c_4}{1 - c_4} \right) (c_4 - c_3) D_2(T)/\delta_2. \quad (10)$$

Переходя в уравнениях (4), (7)–(10) к безразмерным переменным, окончательно получим

$$\begin{aligned} d\Theta/d\tau &= \varphi_1 + \varphi_2 - [(1 + \beta\Theta)^4 - 1] + \Theta]/\omega, \\ dz_1/d\tau &= K_1(\Theta)/z_1, \quad dz_2/d\tau = K_2(\Theta)/z_2 \end{aligned} \quad (11)$$

при $\tau = 0$, $\Theta = 0$, $z_1 = z_2 = 1/\gamma$.

$$K_1(\Theta) = \left[\left(\frac{c_2 - c_1}{c_1} + \frac{c_2 - c_1}{c_3 - c_2} \right) \frac{\varepsilon_d}{c_4 - c_3} - \frac{z_1 D_2(\Theta)}{(c_3 - c_2) z_2 D_1(\Theta)} \right] D_1(\Theta),$$

$$K_2(\Theta) = \left[\left(\frac{1}{1-c_4} + \frac{1}{c_3-c_2} \right) - \varepsilon_d \frac{c_2-c_1}{(c_3-c_2)(c_4-c_3)} \cdot \frac{z_2 D_1(\Theta)}{z_1 D_2(\Theta)} \right] D_2(\Theta), \quad (12)$$

$$\varphi_1 = (q-1) \bar{P}_1 / (1+\alpha_1), \quad \varphi_2 = \bar{P}_2 / (1+\alpha_1), \quad \bar{P}_2 = \left(1 + \frac{c_4}{1-c_4} \right) D_2(\Theta) / z_2,$$

$$\bar{P}_1 = \left[\frac{c_2-c_1}{c_4-c_3} \left(1 + \frac{c_2}{c_3-c_2} \right) - \frac{c_2}{c_4-c_3} \cdot \frac{z_1 D_2(\Theta)}{z_2 D_1(\Theta)} \right] D_1(\Theta) / z_1.$$

Здесь φ_1 , K_1 , φ_2 , K_2 — скорости тепловыделения и константы скоростей роста слоев первой и второй фазы соответственно; $\tau = t/t_*$; $z_i = \delta_i/\delta_0\gamma$; $\beta = RT_0/E_2$; $\varepsilon_d = D_1(T_0)/D_2(T_0)$; $\sigma_E = E_1/E_2$; $\Theta = \frac{E_2}{RT_0^2} (T - T_0)$; $\gamma = Vc_T RT_0^2 / 3\delta_0 S Q_2 E_2$; $t_* = (c_4 - c_3) c_T V R T_0^2 \delta_0 / 3 S Q_2 E_2 D_2(T_0)$; $D_1(\Theta) = \exp(\sigma_E \Theta / (1 + \beta \Theta))$; $D_2(\Theta) = \exp(\Theta / (1 + \beta \Theta))$; $q = Q_1/Q_2 = Q_p/Q$, $\Theta_{\text{пл.э}} = \frac{E_2}{RT_0^2} (T_{\text{пл.э}} - T_0) > 0$; $\omega = (c_4 - c_3) \rho_h Q_2 D_2(T_0) E_2 / \delta_0 R T_0^2 \alpha \gamma$; $\varepsilon = \varepsilon_0 \sigma E_2 T_0^2 / R \alpha$.

Уравнения (11), (12) описывают процесс взаимодействия в системе Ta + C во всем диапазоне изменения температуры и в системе Hf + B, когда последняя меняется в интервале от $T_{\text{пл.э}}$ до $T_{\text{пл.м}}$ (см. рис. 1). Для описания взаимодействия в системе Hf + B при $T < T_{\text{пл.э}}$ в (12) следует положить $P_1 = K_1 = c_1 = c_2 = 0$. Таким образом, при переходе через точку плавления эвтектики изменение кинетики тепловыделения и роста слоя продукта заключается в смене констант скоростей и не приводит к изменению типа кинетического закона, что находится в соответствии с результатом [12].

Завершая формулировку задачи, выпишем условие квазистационарности. Последнее в данном случае сводится к неравенству между характерными временами установления стационарного распределения в слоях продуктов $\tau_{y1,2}$ и временами его нарушения $\tau_{n1,2} \sim d\tau/d \ln z_{1,2}$.

Времена $\tau_{y1,2}$ есть времена диффузионной релаксации в фазах: $\tau_{y1} \sim (c_4 - c_3) z_1^2 / \varepsilon_d$, $\tau_{y2} \sim (c_4 - c_3) z_2^2$. Нарушение стационарного распределения происходит за счет роста диффузионных слоев, поэтому, согласно (11), имеем $\tau_{n1} \sim z_1^2 / K_1$, $\tau_{n2} \sim z_2^2 / K_2$. Следовательно, полученное решение справедливо при выполнении неравенств

$$(c_4 - c_3) K_1 / \varepsilon_d < 1, \quad (c_4 - c_3) K_2 < 1. \quad (13)$$

При анализе системы гафний — бор использовались следующие значения параметров [7, 13]: $a_0 = 0,009$, $a_3 = 0,101$, $a_4 = 0,108$, $\gamma = 100$, $\alpha_1 = 4,6$, $\varepsilon = 0,1$, $\beta = 0,05$. Ввиду отсутствия данных по теплотам растворения и коэффициенту диффузии бора в эвтектике значения ε_d , σ_E , q варьировались в следующих разумных пределах: $\varepsilon_d = 10 \div 100$, $\sigma_E = 0,1 \div 0,5$, $q = 0 \div 1,5$. Выбранный интервал значений q охватывает все возможные случаи перехода неметалла из пленки продукта в эвтектику: $q < 1$ соответствует тому, что этот переход сопровождается поглощением тепла на межфазной границе продукт — эвтектика ($\varphi_1 < 0$), при $q > 1$ процесс перехода идет с выделением тепла ($\varphi_1 > 0$), а при $q = 1$ он является термонейтральным ($\varphi_1 = 0$).

Как видно из фазовой диаграммы рассматриваемой системы (см. рис. 1, a), температурной зависимостью границ областей гомогенности HfB₂ можно пренебречь. Линии ликвидуса (область гомогенности эвтектики) аппроксимировались прямыми линиями

$$a_1 = a_0 [1 - (\Theta - \Theta_{\text{пл.э}}) / (\Theta_{\text{пл.м}} - \Theta_{\text{пл.э}})], \quad (14)$$

$$a_2 = a_0 + (a_3 - a_0) (\Theta - \Theta_{\text{пл.э}}) / (\Theta_{\text{пл.п}} - \Theta_{\text{пл.э}}).$$

Здесь $\Theta_{\text{пл.п}}$, $\Theta_{\text{пл.м}}$ — безразмерные температуры плавления продукта и металла.

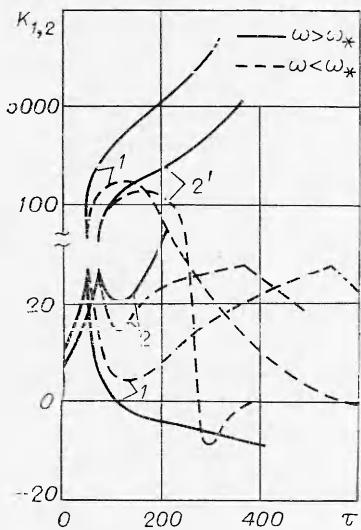


Рис. 2. Зависимость констант скоростей роста слоев эвтектики и HfB_2 от времени при $\Theta_{\text{пл.э}}=2$, $\Theta_{\text{пл.м}}=4$, $\Theta_{\text{пл.п}}=15$, $q=0,5$ над и под пределом воспламенения.

$\varepsilon_d/\delta E$: 1, $1' = 100/0,5$, 2, $2' = 10/0,1$.
1, 2 — K_1 , $1', 2' — K_2$.

+ 1/е^{р(Θ/(1 + βΘ))}. При достижении эвтектической прослойки, и с подъемом температуры начинается ее дальнейший рост с возрастающей во времени константой (сплошные кривые рис. 2). Скорость роста слоя HfB_2 в этом случае уменьшается за счет его растворения в эвтектике и в зависимости от параметров может вновь возрастать или продолжать падать вплоть до отрицательных значений (сплошные кривые). Отрицательные значения K_2 означают уменьшение слоя продукта, поскольку при $\varepsilon_d/\delta E = 100/0,5$ скорость растворения этого слоя в эвтектике оказывается больше скорости его образования.

Под пределом воспламенения кривые $K_2(\tau)$, как видно из рис. 2, проходят через минимум и затем, пока температура опускается до $\Theta_{\text{пл.э}}$, возрастают до максимального в этих условиях значения $K_{20}(\Theta_{\text{пл.э}})$. Такое увеличение констант K_2 обусловлено своеобразной активацией процесса эвтектическим клином: когда $\Theta \rightarrow \Theta_{\text{пл.э}} + 0$, область гомогенности эвтектики сужается до нуля, что и приводит к некоторому увеличению скорости образования продукта. При этом скорость роста самой эвтектики (штриховые кривые рис. 2) после достижения максимума (когда $d\Theta/d\tau$ еще больше нуля) быстро убывает и становится равной нулю в момент достижения $\Theta_{\text{пл.э}}$.

Как следует из рис. 2, квазистационарное распределение в слое HfB_2 существует всегда ($K_2(c_4 - c_3) < 1$). С ростом температуры область гомогенности эвтектики расширяется настолько, что при $\tau \sim 400$ первое из неравенств (13) не выполняется ($K_1(c_4 - c_3)/\varepsilon_d \sim 2$). Однако принимая во внимание, что величина $K_1(c_4 - c_3)/\varepsilon_d$ не слишком превышает единицу и то, что временем $\tau \sim 400$ соответствуют температуры, превышающие максимальный предвзрывной разогрев Θ_{max} (рис. 3), можно говорить о справедливости квазистационарного приближения при расчете критических условий теплового взрыва.

Как показали расчеты, развитие процесса воспламенения может происходить по разным путям в зависимости от параметров фазового пере-

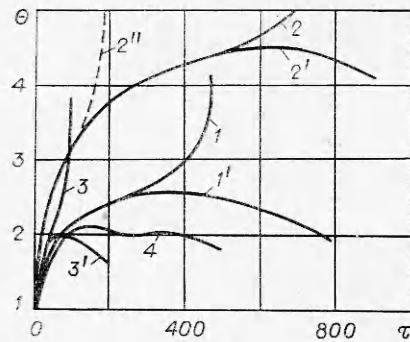


Рис. 3. Зависимость температуры системы от времени при $\varepsilon_d/\delta E = 100/0,1$.
1, $1' — q=0,5$, $\Theta_{\text{пл.э}}=2$; 2, $2' — q=0$, $\Theta_{\text{пл.э}}=3$; 3, $3' — q=1,5$, $\Theta_{\text{пл.э}}=2$. ω :
1 — 112, $1' — 110$, 2 — 180, $2' — 117$, 3 — 76, $3' — 74$.

На рис. 2 представлены типичные временные зависимости констант скоростей роста эвтектики K_1 и продукта K_2 , рассчитанные из (11), (12) с учетом (14). Как видно из рис. 2 и фазовой диаграммы (см. рис. 1, а), при температурах, меньших $\Theta_{\text{пл.э}}$, в системе образуется один дигидрид гафния с $K_{20} = (c_2 - c_1)^{-1}[(c_3 - c_2)/(1 - c_4) +$

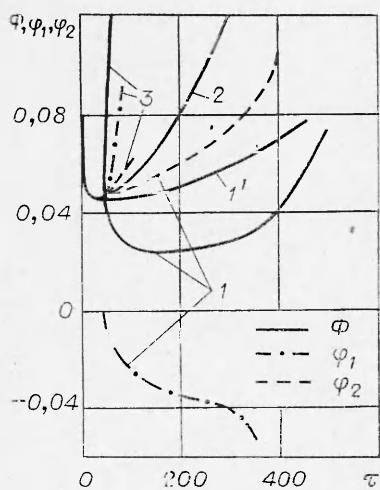


Рис. 4. Зависимость скорости тепловыделения ($\Phi = \phi_1 + \phi_2$) от времени при $\varepsilon_d/\sigma_E = 100/0,5$, $\Theta_{пл.э} = 2$ и q , равном 0,5 (1), 1 (2) и 1,5 (3).
1' — тепловыделение без учета образования эвтектики.

вождаться появлением дополнительного источника или стока тепла в зависимости от величины q . При $q < 0,75$ мощность дополнительного стока тепла превышает увеличение скорости тепловыделения от реакции образования продукта (см. рис. 4, 1, 1'), и тепловой взрыв происходит лишь при такой интенсивности теплоотвода, которая обеспечивает резкое самоускорение после перехода через точку плавления эвтектики (см. рис. 3, 2, 3). При $q \geq 0,75$ первый фактор сильнее второго (в случае $q > 1$ оба фактора действуют в одном направлении), и взрыв начинается практически сразу же после плавления эвтектики ($\Theta_{max} = \Theta_{пл.э}$) при значении ω_{**} , которого хватает только для достижения $\Theta_{пл.э}$. Это значение ω_{**} является критическим. Интересно отметить, что изменение q приводит не только к изменению характера воспламенения, но и ведущей стадии. Срыв теплового равновесия при $q > 1$ происходит (в отличие от случая $q < 1$) в основном за счет реакции растворения бора в эвтектике (см. рис. 4, 3).

Рис. 3, 1', 2', 3', 4 иллюстрирует также поведение температуры под пределом воспламенения. Видно, что при всех q температура проходит через максимум и затем стремится к температуре окружающей среды. Характер падения температуры в случае малых тепловых эффектов реакции растворения, отличается от случая $q \geq 0,75$ наличием перегиба, появление которого обусловлено резким падением (до нуля при $\Theta = \Theta_{пл.э}$) интенсивности поглощения тепла при растворении продукта в эвтектике. Дальнейшее увеличение теплоотвода (увеличение ω) приводит к тому, что температура после фазового перехода практически сразу же начинает падать (см. рис. 3, 4). Однако процесс падения температуры в этом случае происходит очень медленно по той же причине, что и появление перегиба на кривых $\Theta(\tau)$ при больших значениях ω . Так продолжается до тех пор, пока кинетическое торможение реакции слоями продуктов не станет настолько сильным, что теплоотвод начинает превышать тепловыделение даже при $\Theta \leq \Theta_{пл.э}$.

В работах [8, 9] показано, что для металлов характерно наличие двух режимов воспламенения. Первый заключается в том, что воспламенение происходит вследствие нарушения теплового равновесия между скоростями тепловыделения и теплопотерь (механизм Н. Н. Семенова,

хода $\Theta_{пл.э}$, q). Это иллюстрируется на рис. 3, 4, где представлены зависимости температуры частицы и суммарной скорости тепловыделения времени. Видно, что при $\Theta_{пл.э} = 2$ и $q = 0$ срыв теплового равновесия происходит при температурах более высоких, нежели температура фазового перехода $\Theta_{пл.э}$. С ростом $\Theta_{пл.э}$ до 3—3,5 прогрессивное самоускорение начинается уже до фазового перехода (см. рис. 3, 1, 1', 2, 2', 2''). Такое самоускорение обязательно привело бы к тепловому взрыву (см. рис. 3, 2), если бы на его пути не встретился барьер — особая точка фазовой диаграммы $\Theta_{пл.э}$.

Влияние этого барьера проявляется двояко. Во-первых, он приводит к увеличению скорости тепловыделения от образования HfB_2 (рис. 4, 1, 1'), поскольку при этом, как видно из рис. 2, ослабевает кинетическое торможение реакции слоем продукта. Во-вторых, образование эвтектики может сопро-

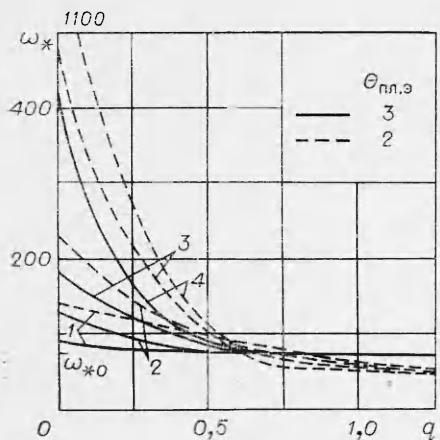


Рис. 5. Влияние параметров фазового перехода на предел воспламенения.
 ϵ_d/δ_E : 1 — 10/0,1, 2 — 10/0,5, 3 — 100/0,1,
4 — 100/0,5.

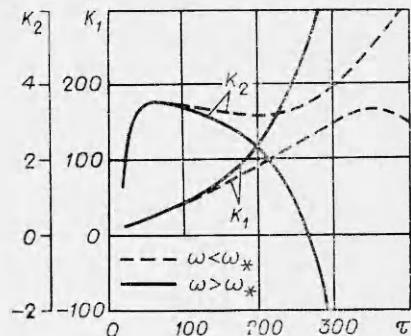


Рис. 6. Зависимость констант скоростей роста слоев $Ta_2C(K_1)$ и $TaC(K_2)$ от времени.

Д. А. Франк-Каменецкого). Второй механизм связан с потерей защитных свойств продукта (например, после плавления), в результате чего происходит скачкообразное увеличение скорости тепловыделения и, как следствие этого, срыв теплового равновесия. Как видно из полученных результатов, воспламенение в системе $Hf + B$ следует именно второму механизму. Однако в данном случае причина воспламенения не в плавлении пленки продукта, а в образовании в процессе взаимодействия новой фазы — эвтектики, которая может приводить как к увеличению, так и к уменьшению суммарной скорости тепловыделения (см. рис. 4).

Влияние параметров фазового перехода на предел воспламенения при разных ϵ_d и ϵ_E показано на рис. 5. Видно, что при $\Theta_{пл,э} = 2$ функции $\omega_*(q)$ с ростом q монотонно падают, асимптотически стремясь к $\omega_{**} = 50$, которое обеспечивает лишь достижение $\Theta_{пл,э}$. Рост температуры фазового перехода приводит к уменьшению ω_* в силу резко экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры. Асимптотическое значение предела воспламенения, к которому стремятся все кривые $\omega_*(q)$, в этом случае выше, чем при $\Theta_{пл,э} = 2,0$, и равно 75 (величине, полученной из (11) без учета изменения кинетики тепловыделения, что справедливо при $\Theta_{пл,э} \gg \Theta_{max}$ (см. рис. 4)). Такое различие обусловлено более поздним по сравнению со случаем $\Theta_{пл,э} = 2,0$ подключением дополнительного источника тепла. Максимальный предвзрывной разогрев меняется так же, как и зависимость $\omega_*(q)$ от своего максимального значения, равного примерно $\Theta_{пл,э} + 1,3$ при $q = 0$, до значения, соответствующего температуре фазового перехода при $q \geq 0,75$. Такая зависимость, однако, имеет место пока срыв с теплового равновесия следует второму механизму. При $T_{пл,э} \rightarrow T_0$ ($\Theta_{пл,э} \rightarrow 0$) происходит смена второго механизма на первый, в котором $\Theta_{max} \approx 3,5$ [8].

Данные по теплофизическим и диффузионным параметрам системы $Ta + C$ значительно обширнее по сравнению с системой $Hf + B$. Это позволяет довести расчет критических условий воспламенения в данной системе до конкретного числа.

Уравнения (11), (12) анализировались при следующих параметрах [7, 14]: $a_1 = 0,0307$, $a_2 = 0,0319$, $a_3 = 0,0462$, $a_4 = 0,0623$, $\epsilon_d = 10$, $\sigma_E = 0,5$, $q = 1,37$, $\alpha_1 = 6,35$. Расчеты показали, что критическое значение параметра Д. А. Франк-Каменецкого $\omega_* = 127$, $\Theta_{max} = 3,2$. Картину развития взрыва классическая и следует, согласно классификации [9], первому механизму, поскольку в процессе разогрева не происходит смены кинетики тепловыделения.

Температурные зависимости констант скоростей роста слоев представлены на рис. 6, где видно, что они, несмотря на постоянство границ областей гомогенности, оказываются зависящими от температуры. Причина тому — температурная связь коэффициентов диффузии неметалла в слоях продуктов. Подставив значения констант из рис. 6 в неравенства (13), можно убедиться в выполнении критерия квазистационарности.

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за плодотворное обсуждение работы.

Поступила в редакцию
27/II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Зайт. Диффузия в металлах. М., ИЛ, 1958.
2. К. Хауффе. Реакция в твердых телах и на их поверхности. М., ИЛ, 1963.
3. П. П. Будников, А. М. Гинслинг. Реакции в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971.
4. И. П. Боровинская.— В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1977.
5. Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян и др. ФГВ, 1977, 13, 5, 713.
6. А. П. Алдущин, С. Г. Каспарян, К. Г. Шкадипский.— В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1977.
7. Г. В. Самсонов, И. М. Винницкий. Тугоплавкие соединения. М., Металлургия, 1976.
8. Б. И. Хайкин, В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 5, 4, 474.
9. В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1976, 12, 5, 682.
10. Н. П. Повиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
11. Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян и др. ИФЖ, 1977, 33, 5, 899.
12. А. П. Алдущин, Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 2, 121.
13. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Перонов. Бориды. М., Атомиздат, 1975.
14. В. С. Дергунова, Ю. В. Левинский и др. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М., Металлургия, 1974.

АДИАБАТА ГЮГОНИО ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ (ГАЗ — ПЛЕНКА) ДЕТОНАЦИИ

С. А. Лесняк, В. Г. Слуцкий

(Москва)

Экспериментально установлено [1], что в трубах, заполненных газообразным окислителем, па стенки которых нанесена пленка горючего (в гетерогенных системах газ — пленка), возможно распространение детонации при практически бесконечно больших отношениях масс горючего и окислителя. Кроме того, начиная с определенного переобогащения систем, когда отношение масс примерно в 2—3 раза превосходит стехиометрическое, скорость распространения гетерогенной детонации не зависит от состава системы [2]. Отсутствие богатого предела не имеет аналога для детонационных процессов, распространяющихся в гомогенных газовых системах. Метод расчета параметров детонации для достаточно переобогащенных гетерогенных систем [3], когда скорость распространения становится независимой от состава системы, основан на анализе течения за ударным фронтом и, вообще говоря, отличен от используемого для расчета параметров гомогенной газовой детонации, например, в [4, 5].

В предлагаемой работе анализ детонационного процесса в гетерогенных (газ — пленка) системах проведен в традиционных координатах: