

ЛИТЕРАТУРА

1. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. — М.: Энергия, 1976. — 392 с.
2. Грипшин А.М., Якимов А.С. Пиролиз двухслойного теплозащитного материала под воздействием заданного теплового потока // ФГВ. — 1986. — 22, № 4. — С. 42—48.
3. Зинченко В.И., Якимов А.С. Режимы термохимического разрушения углефенольного композиционного материала под воздействием теплового потока // Там же. — 1988. — 24, № 2. — С. 141—149.
4. Авророва Л.В., Волохина А.В., Глазунов В.Б. и др. Химические волокна третьего поколения, выпускаемые в СССР // Химические волокна. — 1989. — № 4. — С. 21—26.
5. Град Н.М., Бахарева В.Е., Буданова Г.П. и др. Эпоксидный органотекстолит, армированный тканью из жгутов СВМ // Пластические массы. — 1991. — № 9. — С. 31—32.
6. Католин С.В., Романов П.П. и др. Сопоставление физико-химических свойств однонаправленных органопластиков на основе эпоксидного и полиамидного связующих // Химические волокна. — 1991. — № 5. — С. 46—48.
7. Исаков Г.Н., Несмелов В.В., Вишнеvский Г.Е. и др. К теории релаксационных процессов в разлагающихся полимерных материалах при высокоинтенсивном конвекторном нагреве // Докл. АН СССР. — 1984. — 278, № 5. — С. 1112—1115.
8. Исаков Г.Н., Дехтярь Р.А. Релаксационный анализ закономерностей гетерогенного зажигания полимеров при радиационно-конвективном теплообмене // ФГВ. — 1989. — 25, № 4. — С. 3—8.
9. Исаков Г.Н. Моделирование нестационарных процессов тепломассопереноса и воспламенения в реакционноспособных средах. — Томск: Изд-во ТГУ, 1988. — 234 с.
10. Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. — М.: Химия, 1973. — 224 с.
11. Isakov G.N. The mathematical model of ignition and combustion of heterogeneous systems // Proc. Russ. — Japan. Symposium. — Khabarovsk, 1992. — P. 144—150.

634050, г. Томск,
НИИПММ

Поступила в редакцию 3/VI 1993,
после доработки — 24/IX 1993

УДК 541.124.7

О.Ф. Шленский

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ГРАНИЦА МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКИ НЕСТОЙКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Отмечена сопоставимость результатов определения достижимых перегревов химически нестойких соединений, полученных различными методами. Обращено внимание на важность корректного использования сложившейся и вновь предлагаемой терминологии.

При математическом моделировании тепловых процессов в расчетах нестационарных температурных полей зависимости теплофизических свойств и скоростей от температуры аппроксимируют соответствующими аналитическими функциями. На границах стабильного и нестабильного состояний эти функции должны иметь разрыв непрерывности в связи с изменением фазового состояния вещества. Температуры и давления на таких границах обычно определяют экспериментальными методами, так как теоретические расчеты дают весьма неточные результаты.

Существует большое количество методов определения верхней границы метастабильного состояния веществ (зависимости температуры от давления $T(P)$) вблизи линии спинодали [1, 2] для веществ, претерпевающих фазовые переходы без изменения химического состава. Температуру максимального перегрева вещества в метастабильном состоянии (выше этой температуры происходит спонтанное вскипание или возгонка) называют температурой достижимого перегрева T^* или спонтанного вскипания (ТДП).

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется экспериментальному определению достижимых перегревов химически нестойких веществ. При их переходе из метастабильного конденсированного состояния полностью или частично в газовую фазу происходит химическая реакция терморазложения [3—6]. Из-за отсутствия сложившихся традиций наметилась тенденция использовать для верхней границы (по T и по p)

© О.Ф. Шленский, 1994.

терминологию, относящуюся к фазовым переходам без изменения химического состава: температуру спонтанного терморазложения химически нестойких соединений также называют ТДП и обозначают через T^* [3—6].

Следует отметить, что использование прежнего названия ТДП для перехода, имеющего совершенно иной физический смысл, семантически вполне оправданно. В классической теории нуклеации ТДП вводится на основании расчета частоты гомогенного зародышеобразования в однокомпонентной системе [1]:

$$I = NB \exp(-W^*/k_b T), \quad (1)$$

где W^* — работа образования гомогенного зародыша критических размеров новой фазы; N — число молекул в единице объема метастабильной фазы; $B \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$ — частотный множитель.

Для многокомпонентных систем применение уравнения (1) вызывает трудности. Например, при нагревании образцов сетчатых полимеров каждый образец может представлять собой одну молекулу, поэтому неясно какое число подставлять в (1). Для линейных полимеров с большой молекулярной массой (сотни тысяч и миллионы) значение N оказывается небольшим и выражение (1) дает ошибочные результаты [7]. В работе [7] отмечены и другие затруднения в применении уравнения (1) к растворам полимеров. В величину W^* входят параметры, относящиеся к одному компоненту, а в химических реакциях участвуют несколько компонентов.

Особые условия возникают при терморазложении твердых веществ, например ионных кристаллов. Максимальная (критическая) температура, до которой могут существовать ангармонические осцилляторы, образующие кристаллическую решетку, связана с их энергией D [8] соотношением

$$T_c = 0,163D/(k_b T).$$

При температуре T_c частота колебаний, определяемая детерминантом устойчивости, становится мнимой [8], что не дает возможности оценки величины B в (1). Отмеченные особенности гомогенной нуклеации в химически активных соединениях заставляют вместо (1) использовать более общее исходное уравнение, широко используемое в теории гетерогенных химических реакций [9, 10]:

$$k_{\text{гом}} = BS_N \exp(-E_N/RT), \quad (2)$$

где $S_N = \exp(\Delta S^*/RT)$; ΔS^* — энтропия активации гомогенного зародышеобразования; R — универсальная газовая постоянная; E_N — энергия активации.

Температура начала гомогенного зародышеобразования определяется в этом случае точкой пересечения температурных зависимостей на графиках $k_{\text{гом}}(T)$ и $k_{\text{гет}}(T)$ — скорости гетерогенного зародышеобразования.

Отмеченное развитие проявляется при анализе экспериментальных данных, полученных методом теплового зонда. Так, в работе [3] установлена зависимость ТДП синтетического каучука СКИ от длительности импульса t^* : $T^* = 930, 990$ и 1050 К при $t^* = 1600, 500$ и 30 мкс .

Аналогичная зависимость получена для полиэтиленгликолей [5] и других веществ. Поскольку влияние времени импульса на ТДП отмечено при протекании термоллиза и мало проявляется при вскипании, авторы [5] предлагают в качестве индивидуальной характеристики химически нестойких соединений принять экстраполяцию значений T^* при $t^* \rightarrow 0$. Очевидно, что для такой характеристики желательно принять свое обозначение.

В работах [6, 12—13] исследования достижимых перегревов химически нестойких веществ проводили методом контактного нагрева образцов. В опытах регистрировали зависимости скорости реакции термоллиза от температуры при сокращении времени экспозиции образцов ($t \rightarrow 0$). Асимптотическое значение температуры при $t \rightarrow 0$ было названо предельной температурой терморазложения T_p . Представляется логичным для устранения

Вещество	T_f , °C		
	Контактный	Зондовый	Измерение во фронте реакции
Глицерин	460	475 [2]	—
Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	340	350 [2]	—
Полиэтилсилоксан ПЭС-1	390	370 [11]	—
Полиэтиленгликоль (молек. масса 2500)	460	440—500 [5]	—
Бихромат аммония	280	—	300 [14]
Нитрат аммония	290	—	—
Перхлорат аммония	410	—	—

указанной выше неоднозначности обозначений использовать именно такой термин. Тогда его выражение примет простую форму:

$$T_f = \lim_{t \rightarrow 0} T^*$$

Такое обозначение снимает трудности публикации справочных данных, их двойное толкование.

В заключение приведем новые данные по температурам на верхней границе метастабильного состояния T_f некоторых веществ, определенные контактными и другими методами (см. таблицу). Результаты измерений T_f ряда других веществ приведены в [12, 13, 16]. Учет предельных T_f на границе метастабильного состояния веществ и материалов позволяет повысить точность расчетов тепловых процессов, сопровождаемых химическими реакциями (горение, абляция, прогрев теплозащитных покрытий) [13, 15]. Физические модели, построенные для описания взрывных процессов с учетом предельных температур термолитиза, позволяют объяснить многие не до конца изученные явления. Например, взрывные реакции разложения полимеров при ударно-волновом нагружении [17], реологический взрыв, взрывные эффекты разрушения кристаллогидратов [18, 19].

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. — М.: Атомиздат, 1980. — 208 с.
2. Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. — Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 1988. — 246 с.
3. Никитин Е.Д., Бессонова Н.В. Парообразование в перегретых олигомерных и полимерных жидкостях // Инж.-физ. ж. — 1992. — 62, № 2. — С. 271—275.
4. Скрипов П.В., Рютин С.Б., Бегишев В.П. и др. Изучение высокоперегретых состояний полимерных и полимерообразующих жидкостей // Там же. — С. 276—282.
5. Скрипов П.В., Бегишев В.П., Пучинкас С.Э. и др. Изучение полимеризующихся систем методом теплового зонда // Высокомолекулярное соединение. — 1992. — 34(A), № 1. — С. 140—145.
6. Шленский О.Ф., Шашков А.Г., Аксенов Л.Н. Теплофизика разлагающихся материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 145 с.
7. Han J., Han C. Bubble Nucleation in Polymeric Liquids, I and II // J. Polymer Sci. — 1990. — 28, N 5. — P. 711—761.
8. Фейнман Р. Статистическая механика / Пер. с англ. — М.: Мир, 1978. — 407 с.
9. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел / Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 360 с.
10. Шестаков Я. Теория термического анализа / Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 456 с.
11. Никитин Е.Д., Павлов П.А., Попов А.П. Достижимые перегревы и критические параметры полиэтилсилоксана // Теплофиз. выс. температур. — 1988. — 26, № 6. — С. 1090—1093.
12. Шленский О.Ф., Вайнштейн Э.Ф. Температурные зависимости скоростей терморазложения полимерных пленок в условиях кратковременного нагрева // Докл. АН СССР. — 1985. — 281, № 3. — С. 660—663.
13. Поляков А.А., Шленский О.Ф. Математическая модель кинетики терморазложения полимерных материалов при интенсивном подводе тепла // Инж.-физ. ж. — 1985. — XLIX, № 6. — С. 994—997.
14. Ениколопан Н.С., Александров А.И., Гаспарян Э.Э. и др. Непосредственный переход химической энергии в механическую без термолитизации // Докл. АН СССР. — 1991. — 319, № 6. — С. 1384—1391.

15. Поляков А.А., Цыцин А.Г., Ярославцева Т.П. Математическое моделирование нестационарных температурных полей в многослойных конструкциях с учетом уноса и кинетики терморазложения // Теплофиз. выс. температур. — 1991. — 29, № 4. — С. 724—729.
16. Shlensky O.F., Shashkov A.G., Aksekov L.N. Thermal decomposition of materials // ELSEVIER. — 1991. — 302 p.
17. Нифадзе В.И., Калинина Н.М. О результатах исследований газификации пенополистирола при ударно-волновом нагружении // ФГВ. — 1992. — 28, № 6. — С. 63—70.
18. Кечекьян А.С. Тепловые взрывы при деформации полимеров под действием высоких давлений // Высокомолекулярные соединения. — 1984. — XXVI (Б), № 12. — С. 884—885.
19. Ениколопян Н.С., Мхитарян Н.Г., Карогезян А.С. Сверхбыстрые реакции разложения в твердых телах под давлением // Докл. АН СССР. — 1986. — 188, № 3. — С. 657—660.

125190, г. Москва,
МХТИ им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию
16/VII 1993

УДК 536.46:621.762.

Б.М. Вольпе, Д.А. Гарколь, В.В. Евстигнеев, А.Б. Мухачев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — АЛЮМИНИЙ В ПРОЦЕССЕ СВС НА ОСНОВЕ МЕТОДИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЯРКОСТНОЙ ПИРОМЕТРИИ

На основе сопоставления тепловых профилей волн горения, полученных с помощью высокоскоростного яркостного пирометра, с диаграммами состояния предложена новая модель взаимодействия компонентов в бинарной системе Ni—Al, наиболее полно учитывающая особенности тонкой тепловой структуры экспериментально фиксируемого профиля волны горения, а также характер диаграммы состояния компонентов. Экспериментально доказана применимость предложенной модели для прогнозирования фазового состава продуктов в исследуемой системе.

Процесс горения конденсированных систем представляет собой эволюцию реакционной среды от пространственно разделенных исходных компонентов до конечного продукта, характеризующегося определенными структурной организацией и фазовым состоянием. Формирование продукта, как правило, проходит ряд стадий: плавление, диспергирование, диссоциация, испарение исходных компонентов и продуктов реакции. Иначе говоря, в зоне реакции при горении протекают фазовые переходы, существенно влияющие на закономерности и механизм горения [1].

При макрокинетическом подходе к изучению процессов СВС основной акцент делается на установлении максимальной температуры, развиваемой в волне горения, и скорости ее распространения [2—5]. Информация об указанных параметрах недостаточна для осуществления в полной мере оптимизации как условий проведения синтеза, так и фазового состава целевого продукта, и с целью восстановления картины взаимодействия должна дополняться данными о характере (содержании) процессов фазовых переходов (тонкой тепловой структуре фронта горения), что может быть сделано на основе развиваемого авторами метода высокоскоростной яркостной пирометрии.

В основе построения моделей взаимодействия компонентов при СВС лежит интерпретация температурных профилей волн горения на основе диаграммы состояния исследуемой системы [6, 7]. Адекватность создаваемых таким образом моделей в значительной степени зависит от уровня аппаратного обеспечения регистрации теплового профиля (прежде всего — от инерционности прибора, постоянная времени которого должна быть существенно меньше характерных времен протекания элементарных процессов в реакционной зоне, а также его избирательности, не превышающей размеры реакционной ячейки).

© Б.М. Вольпе, Д.А. Гарколь, В.В. Евстигнеев, А.Б. Мухачев, 1994.