

повышает u_r . На рис. 5 показана зависимость $u_r(N)$, имеющая линейный характер (точки 1—8 соответствуют рис. 3, б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, М. Х. Зиятдинов и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
2. Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов, А. И. Кирдяшкин. Проблемы технологического горения. Т. 1. Кинетика, термодинамика, механизм и теория горения. Черногловка, 1981.
3. Ю. М. Максимов, А. И. Кирдяшкин, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1984, 20, 6, 83.
4. В. А. Селезнев, С. В. Писковский, В. М. Мальцев и др. VII Семинар по электрофизике горения. Тез. докл. Караганда, 1984.
5. М. Н. Дубровин, Е. А. Левашов, Н. Н. Хавский и др. Первый Всесоюз. симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Тез. докл., т. II, ч. 1. Черногловка, 1984.
6. В. М. Мальцев, С. В. Писковский, В. А. Селезнев. Хим. физика, 1984, 3, 12, 1750.
7. М. Н. Дубровин, Е. А. Левашов, Н. Н. Хавский. Всесоюз. научно-техническое совещание «Опыт применения ультразвуковой техники и технологии в машиностроении». Тез. докл., ч. II. М., 1985.
8. В. А. Лобунов, Н. И. Данилович. Физика и химия обработки материалов, 1976, 4, 75.
9. И. И. Теумин. Проблемы металловедения и физики металлов. Вып. 7. М.: Металлургиздат, 1962.
10. Е. А. Антонова, С. А. Семенов. Тр. 9-го Всесоюз. совещания по жаростойким покрытиям. Л., 1981.
11. Ю. В. Найдич. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, 1965.
12. П. П. Прохоренко, Н. В. Дежгунов, Г. Е. Коновалов. Ультразвуковой капиллярный эффект. Минск: Наука и техника, 1981.
13. Ю. Г. Дорофеев. Горячее прессование порошковых материалов. М.: Металлургия, 1977.
14. В. И. Третьяков. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976.

Поступила в редакцию 27/II 1986,
после доработки — 8/X 1986

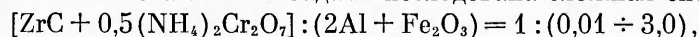
О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ГОРЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

Г. И. Карякина
(Черногловка)

В практике горения многокомпонентных систем с неорганическими реагентами, в частности, в условиях сгорания их на воздухе при атмосферном давлении часто встречаются случаи недогорания горючих и неполного использования окислителя при работе с реактивами разной степени чистоты, дисперсности, неоднородности гранулометрического состава и др. В результате в процессе сгорания составов с разными марками реагентов образуются неоднородные продукты.

Задача работы — исследование влияния перечисленных выше физико-химических факторов на неполноту сгорания алюминийсодержащих сложных систем в широкой области концентраций их компонентов, выявление областей неустойчивого горения, что важно для оптимизации полезного эффекта этих смесей.

Для решения поставленной задачи исследована сложная система



которая представляет собой комбинацию двухкомпонентных составов: трудноподжигаемого алюмотермита (температура вспышки $t_b = 1000 \div 1300^\circ\text{C}$) и легкоподжигаемого карбидобихроматного состава ($t_b = 700^\circ\text{C}$).

Образцы для исследований готовили растиранием порошкообразных смесей в агатовой ступке и прессованием при давлении 100 кг/см². Таблетки диаметром 10 и высотой 10 мм поджигали на воздухе раскаленной спиралью под химическим стаканом емкостью 2 л. Кривые зависимости скорости горения u сложных систем от процентного содержания термита g представлены на рис. 1. Каждой точке кривой соответ-

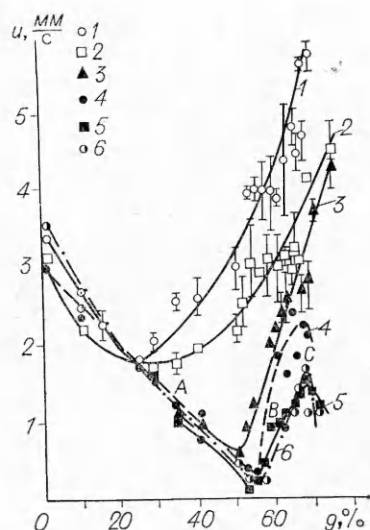


Рис. 1. Скорости горения смеси $[ZrC + 0,5(NH_4)_2 \times \times Cr_2O_7] : (2Al + Fe_2O_3 = 1 : (0,01 \div 30))$ на воздухе.

Номер кривой	Марка Al	Марка ZrC	Дисперсность ZrC, мкм
1	Пудра	ТУ-6-09-03-408-71	1—4
2	АСД-4	ТУ-6-09-03-408-71	1—4
3	АСД-1	ТУ-6-09-131-70	3—5
4	ПА-4	ТУ-6-09-03-408-71	1—4
5	ПА-3	ТУ-6-09-131-70	3—5
6	ПА-3	ТУ-6-09-03-408-71	1—4

ствует среднее значение из 2—6 опытов. Стандартное отклонение результатов лежит в интервале 0—18%. Смеси с содержанием термита $> 75\%$ не исследовали из-за трудности поджигания образцов в данных условиях эксперимента.

Как показали результаты опытов по мере возрастания концентрации термита значения u проходят через минимум. Эффект спада скоростей характерен для составов, включающих все применяемые марки Al. Причем, чем крупнее Al, тем минимум выражен резче и сдвинут в правую сторону.

На положение минимума оказывают влияние также чистота исходных реактивов, равномерность их смешения, степень пассивации поверхности Al и условия поджигания образцов. При увеличении площади и температуры локального разогрева минимум сдвигается влево.

Системы с крупнодисперсным Al (марки ПА-3, ПА-4) и мелкодисперсным (АСД-1), но имеющим неоднородный гранулометрический состав с наличием крупных частиц > 25 мкм [1], характеризуются однотипными кривыми (см. рис. 1) с выраженным минимумом в области $g = 50 \div 56\%$, а также идентичным характером горения, напоминающим горение чистого карбидобихроматного состава. Например, система, содержащая 33% термита (точка А на рис. 1), сгорает с $u = 1,0 \div 1,2$ мм/с неоднородным, состоящим из отдельных факелов пламенем и выделением водяного пара, конденсирующегося на стенках стакана. После прохождения светящегося фронта бурые порошкообразные продукты сгорания остаются раскаленными, постепенно остывая 80—60 с, а в газовой фазе появляются факелы вторичного пламени. (Сжигание состава в аргоне не приводит к образованию раскаленного твердого остатка.)

При горении многокомпонентных систем с содержанием термита, соответствующим минимальным точкам кривых 3—6, распространение фронта происходит с $u = 0,2 \div 0,3$ мм/с по винтовой линии либо в виде беспорядочного движения светящихся точек. При этом темно-бурый остаток имеет форму первоначальной таблетки.

В случае составов с крупнодисперсным Al по мере увеличения g до 68—70% значение u , пройдя через минимум, резко возрастает. Системы сгорают интенсивно. Образующийся остаток представляет собой расплав с четким расслоением металла и шлака. По данным качественного анализа элементного состава, проведенного с помощью рентгеновского микроанализатора JSXA-733, металлическая фаза продуктов сгорания смеси с 60% термита с алюминием АСД-1 состоит в основном из железа. Присутствуют также хром, менее 10% Al, ~ 1 —2% Zr. Образцы с $g > 70\%$ при поджигании частично рассыпаются и не догорают.

На кривых 1, 2, соответствующих опытам с мелкодисперсным Al, минимум скорости расположен выше и резко сдвинут в левую сторону. Системы с мелкодисперсным Al сгорают интенсивнее с более высоким факелом. При содержании в них термита приблизительно до 40% продукты горения представляют собой черные спеки, усыпанные мельчайшими (200 мкм и менее) каплями блестящего металлического расплава.

Например, в продуктах сгорания смеси, содержащей 25% термита на основе алюминиевой пудры, основными компонентами расплава являются Cr и Fe. В застывших каплях обнаружено также заметное количество непрореагировавшего Al порядка 20% и ~10% Zr. С увеличением g наблюдается расслаивание металлической и шлаковой фаз, сопровождающееся их диспергированием (сжигание этих составов в аргоне не приводит к изменению скорости и характера их горения).

По данным рентгенофазового анализа в продуктах сгорания термитных систем с крупнодисперсным Al при $g = 33 \div 58\%$ обнаружены непрореагировавшие исходные компоненты ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZrC) и в качестве основных продукты реакции: $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, моноклинная и низкотемпературные метастабильные тетрагональная и кубическая модификации ZrO_2 , Fe_3O_4 . Причем с возрастанием g в указанном концентрационном интервале и уменьшением температуры горения (1190—740°C) увеличивается содержание непрореагировавшего ZrC и метастабильной кубической ZrO_2 по отношению к моноклинной [4]. На поверхности несгоревшего Al (ПА-3), выделенного иодистым метиленом из порошкообразных продуктов реакции, среди идентифицированных обнаружены следующие продукты: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, модификации ZrO_2 , Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrC, C и др.

На рис. 2, а представлена дифрактограмма продуктов сгорания системы, содержащей 33% термита. Как показывают результаты анализа этих продуктов и модельной системы $\text{ZrO}_2 + 0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,07\text{Al}$ (АСД-1) + $+ 0,54\text{Fe}_2\text{O}_3$, отличающиеся элементы дифрактограммы которой отмечены штриховой линией, основное количество Al, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ остается непрореагировавшим. Однако интенсивность рефлексов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по отношению к интенсивностям тех же рефлексов в модельной системе снижена.

Совсем иная картина дифрактограммы (рис. 2, б) наблюдается при анализе порошкообразного остатка, образовавшегося после сгорания смеси с 33% термита с алюминием (АСД-4) и пудрой. В качестве основных фаз в продуктах реакции обнаружены моноклинная ZrO_2 , небольшие количества $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, тетрагональной ZrO_2 и, возможно, $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Cr}$ или их сплава. Рефлексов окисей железа и хрома нет.

При анализе многофазных продуктов горения использовались данные картотеки PDF за период 1963—1977 гг., а также литературные источники [2—4], в которых представлены значения межплоскостных расстояний низкотемпературных модификаций ZrO_2 .

Существование минимума скорости горения термитных систем с Al различной дисперсности при варьировании концентрации термита можно связать с неполнотой прохождения окислительных реакций в условиях эксперимента. При содержании алюмотермита менее 50—60% в сложных составах с крупнодисперсным Al основная масса его становится инертной добавкой и тепловым разбавителем.

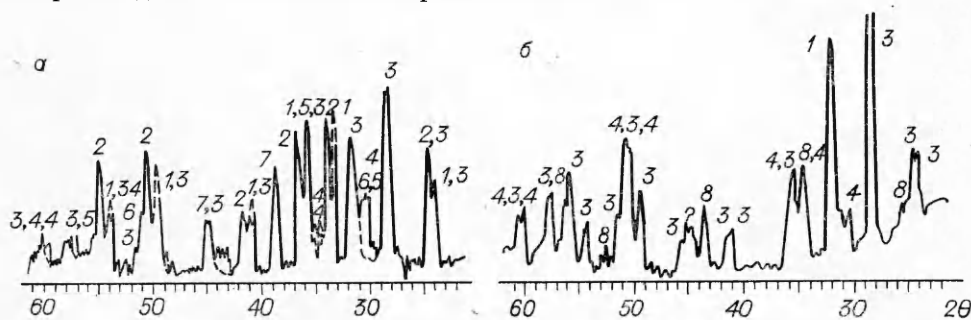
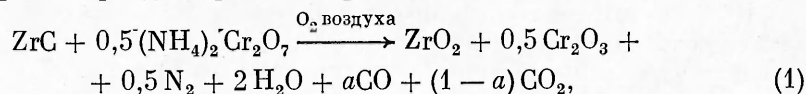


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов сгорания системы $\text{ZrC} + 0,5(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 1,07\text{Al} + 0,54\text{Fe}_2\text{O}_3$ на воздухе.

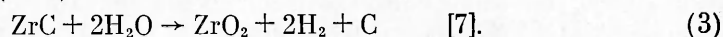
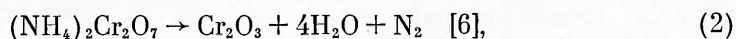
а) Al АСД-1; б) Al АСД-4. 1 — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 2 — $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$; 3 — моноклинная ZrO_2 ; 4 — низкотемпературная тетрагональная ZrO_2 ; 5 — Fe_3O_4 ; 6 — низкотемпературная кубическая ZrO_2 ; 7 — Al; 8 — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. ДРОН-2; $\text{CuK}\alpha$.

Фактическими свидетельствами недогорания Al и неполного использования окислителя Fe₂O₃ являются: выделение непрореагировавшего Al (марки ПА-3, ПА-4) из порошкообразных продуктов сгорания тяжелой жидкостью — CH₂I₂ [1] и наличие в продуктах Al (АСД-1) и α-Fe₂O₃ (см. рис. 2, а).

В указанной концентрационной области проходит преимущественно одна суммарная карбидобихроматная реакция

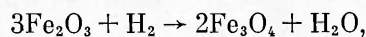


продукты горения которой исследовались в [5]. ZrC лишь частично окисляется до ZrO₂ водяным паром, образовавшимся при экзотермическом разложении бихромата аммония:



Неиспользованный водяной пар улетает в атмосферу, создавая вокруг горящего состава разбавленную водородом паровоздушную среду вследствие разности соотношения скоростей реакций (2), (3). Кислород воздуха участвует в процессе горения и догорания ZrC, H₂, C, CO.

Предположено, что H₂ в момент выделения частично восстанавливает Fe₂O₃ до закиси — окиси по реакции



о чем свидетельствует наличие в продуктах сгорания Fe₃O₄ по результатам рентгенофазового анализа. По мере увеличения содержания термита в смеси скорость ее горения уменьшается вследствие отвода тепла на разогрев инертной добавки. В области концентраций двухкомпонентных составов, соответствующих минимуму скорости горения, система переходит на неустойчивые режимы горения: спиновый, многоточечный, но чаще — смешанный.

Область концентраций составов в системе, при которой термит поджигается в условиях эксперимента, на рис. 1 расположена между точками B и C. Предположено, что здесь идут независимо суммарные реакции: карбидобихроматная (1) и железоалюмотермитная



Присутствие в металлической фазе продуктов сгорания термитной системы, содержащей 60% алюмотермита (на основе Al АСД-1), наряду с железом металлического Cr, позволяет предположить также прохождение последовательной реакции восстановления Cr₂O₃ до металла.

Для сложных систем с мелкодисперсными марками Al и невысоким содержанием термита тоже наблюдается область неполноты прохождения окислительных реакций. Подтверждением недогорания алюминиевой пудры, например, в системе с 25% термита является присутствие в металлической фазе продуктов ее сгорания ~ 20% непрореагировавшего Al.

Таким образом, при исследовании закономерностей горения термитных составов в широком диапазоне концентраций их компонентов при $g < 50\%$ как с крупно-, так и с мелкодисперсным Al обнаружена область его недогорания, в которой скорость суммарной реакции горения проходит через минимум. Для систем с крупнодисперсными марками Al в области минимума наблюдаются неустойчивые режимы горения.

Автор благодарит А. В. Колесникова и Ю. А. Гальченко за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Карякин, Б. В. Бочков, А. В. Колесников. Вопросы пирохимии. Дел. в ВИНТИ № 5957-84.
2. G. Z. Clark, D. H. Reynolds. Ind. Eng. Chem., 1937, 29, 715.

3. G. Katz. J. Amer. Ceram. Soc., 1971, 54, 10, 531.
4. И. И. Коробков, Д. В. Игнатов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 3, 527.
5. Г. И. Карякина, Р. А. Некрасова.— В кн.: Проблемы технологического горения/ Под ред. А. Г. Мержанова, Т. П. Черноголовка, 1981.
6. Б. В. Некрасов. Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия, 1965.
7. Т. Я. Косолапова. Карбиды. М.: Металлургия, 1968.

Поступила в редакцию 26/III 1986,
после доработки — 15/XII 1986

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РАДУГА ПРИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЯХ И МОДЕЛИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ¹

Ю. Е. Горбачев
(Ленинград)

Исследование потенциальных поверхностей в системах атом + двухатомная молекула с использованием эффекта колебательной радуги проводилось на основе экспериментальных данных по столкновению молекулярных пучков [1—3]. Однако теоретические аспекты этого вопроса требуют дополнительного рассмотрения. Обратная задача рассеяния, позволяющая восстановить потенциал по данным рассеяния, для случая многомерных потенциальных поверхностей не решена. Поэтому для восстановления потенциалов взаимодействия обычно используется метод, основанный на их параметризации, расчете измеряемых характеристик с использованием этих параметризаций и определении значений параметров из сравнения с данными эксперимента. При этом налагаются определенные требования на точность рассчитываемых величин. Так, при исследовании радужных эффектов невозможно пользоваться классическим выражением для сечения рассеяния, поскольку последнее расходится в точке радуги.

Под квантово-механической радугой понимается немонотонное поведение вероятности рассеяния от соответствующего квантового числа. В связи с громоздкостью квантово-механических расчетов удобно для исследования этого эффекта применять квазиклассическое приближение. В дальнейшем анализе будем использовать равномерное квазиклассическое представление для T -амплитуды рассеяния в переменных действие — угол [4, 5]

$$T = \frac{ip}{\mu} \int d\vec{\rho} d\vec{\varphi} \exp \left[i \left(\frac{\Delta \vec{p} \vec{\rho}}{\hbar} + \Delta \vec{n} \vec{\varphi} - \frac{S}{\hbar} \right) \right], \quad (1)$$

$S(\vec{\rho}, \vec{\varphi}, \vec{p}_i, \vec{p}_f, \vec{n}_i, \vec{n}_f)$ — приращение классического действия; \vec{p} — импульс; μ — приведенная масса; \vec{n} — набор квантовых чисел, описывающих внутреннее состояние молекулы. Интегрирование в (1) проводится по гиперповерхности параметров удара.

Приращение действия S определяется межчастичным потенциалом. Для случая взаимодействия атома с гомоядерной двухатомной молекулой анализ парных потенциалов дает следующую модель:

$$V = V_0 \frac{a_r}{\text{sh } a_r} [\text{ch}(a_r \cos \varphi_r) - \text{sh}(a_r \cos \varphi_r) a_v \kappa_n \cos \varphi_r \cos \varphi_v], \quad (2)$$

где V — сферически-симметричный потенциал в отсутствие внутримолекулярных колебаний; a_r и a_v — вращательная и колебательная константы связи; $\kappa_n = \sqrt{\varepsilon_n / \varepsilon_n'}$, $\varepsilon_n' = \frac{d\varepsilon_n}{dn}$; $\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x_e \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]$;

¹ Работа доложена на III Всесоюзном совещании по детонации. Таллин, ноябрь 1985 г.