

Рис. 6. Временные характеристики переходного процесса горения при индукционном режиме иницирования (1, 2) и режиме сжигания (3, 4). 1, 4 — время задержки; 2, 3 — время выхода на установившееся горение.

прогретого слоя поджигаемой системы в адиабатических условиях при комнатной температуре. Времена зажигания и выхода на установившееся горение в обоих режимах иницирования по мере снижения T_0 возрастают, причем в области криогенных температур более значительно. При любом T_0 время задержки зажигания при индукционном режиме оказывается значительно больше времени выхода на установившееся горение, а при режиме сжигания существенно меньше. Разница между характерными временами по мере снижения начальной температуры возрастает.

В заключение следует отметить, что экспериментально на модельных системах удалось определить критические начальные температуры, ниже которых сильно разбавленные термитные системы не горят. В процессе исследования проанализирована смена режимов горения по мере снижения T_0 . Теоретическое изучение влияния начальной криогенной температуры на закономерности переходных режимов горения составных зарядов показало, что уменьшение T_0 ведет к росту амплитуды колебаний нестационарной скорости горения в переходном периоде и затягиванию всего процесса установления стационарного горения поджигаемой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
2. Зельдович Я. Б. ПМТФ, 1964, 3, 126.
3. Кондриков Б. Н. ФГВ, 1969, 5, 1, 51.
4. Глазкова А. П., Зенин А. А., Балесин А. А. Archiwun procesow spalania, 1970, 262.
5. Зенин А. А., Лейбуцкий О. И., Марголин А. Д. и др. Докл. АН СССР, 1966, 169, 3, 619.
6. Зенин А. А., Нефедова О. И. ФГВ, 1967, 3, 1, 45.
7. Ермаков В. И., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. ФГВ, 1978, 14, 4, 211.
8. Дворянкин А. В., Струнина А. Г., Мержанов А. Г. ФГВ, 1982, 18, 2, 10.
9. Дворянкин А. В., Струнина А. Г., Мержанов А. Г. ФГВ, 1985, 21, 4, 44.
10. Струнина А. Г., Дворянкин А. В., Мержанов А. Г. ФГВ, 1983, 19, 2, 30.
11. Похил П. Ф., Нефедова О. И. Докл. АН СССР, 1959, 129, 3, 635.
12. Струнина А. Г., Дворянкин А. В. Докл. АН СССР, 1981, 260, 5, 1185.
13. Маслов В. М., Боровническая И. П., Мержанов А. Г. ФГВ, 1976, 12, 5, 703.
14. Струнина А. Г., Мартемьянова В. Т., Барзыкин В. В. и др. ФГВ, 1974, 10, 4, 518.
15. Струнина А. Г., Ермаков В. И., Барзыкин В. В. ФГВ, 1978, 14, 4, 42.
16. Ермаков В. И., Струнина А. Г., Барзыкин В. В. ФГВ, 1978, 14, 6, 36.
17. Струнина А. Г., Ермаков В. И., Аверсон Э. А. ФГВ, 1979, 15, 4, 78.

Поступила в редакцию 22/V 1986

МЕХАНИЗМ САМООЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСНОГО КИСЛОРОДА ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА И БОРА

В. Н. Блошенко, В. А. Бокый, А. Г. Мержанов
(Черноголовка)

В работе [1] с целью изучения механизма самоочистки от примесного кислорода при получении тугоплавких соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза исследовано изменение состояния примесного кислорода в исходной шихте при вакуумном отжиге

смеси порошков молибдена и бора. В настоящей работе на объектах, изученных в [1], проведено параллельное исследование структуры волны горения в вакууме (непосредственно после вакуумного отжига) и глубины самоочистки продукта (MoB), получающегося в результате горения. Отметим, что речь идет о снижении содержания (самоочистке) примесного кислорода в продукте по сравнению с концентрацией кислорода, находящегося в исходных порошках в связанном (конденсированном) состоянии, например в виде окисных пленок на частицах растворов и т. д. Истечение газов по пористому образцу при прохождении волны горения исследовано в [2].

Закономерности горения и структура волны

Термопарные исследования структуры волны горения системы Mo + B в бомбе постоянного давления в среде аргона при давлении $p = 1$ атм проведены в [3]. Размер частиц молибдена составлял ~ 2 мкм, использовался аморфный бор чистоты 98% с частицами < 1 мкм, что соответствует характеристикам порошков, использовавшихся в настоящей работе. Установлено, что смесь Mo + B имеет одностадийную волну горения и горит в соответствии с моделью широких реакционных зон¹ [4].

Согласно теории горения гетерогенных конденсированных систем [4—7], существуют два фактора, приводящих к сильному кинетическому торможению: кинетический и структурный. Из литературы по окислению частиц металлов и смесей порошков (см., например, [8]) известно, что при высоких температурах (что имеет место при горении), как правило, наблюдается параболический кинетический закон. Поэтому при анализе процессов горения следует исходить из того, что ответствен за сильное кинетическое торможение прежде всего структурный фактор, другими словами — внутренняя неупорядоченность системы.

Опыт показывает, что структурным фактором, а следовательно, и характеристиками горения можно управлять, например, отжигая образцы при различных температурах в вакууме, в среде инертного газа и т. д. [4]. Таким образом, изучая зависимости скорости горения от температуры и длительности отжига и сравнивая их с теоретическими, можно установить структуру волны горения. Очевидно, что это не всегда возможно, однако в случае одностадийной волны такая методика вполне применима.

На рис. 1, 1 представлены зависимости скорости горения u от начальной температуры образцов T_0 , одновременно являющейся и температурой отжига, и удельного электросопротивления отожженных образцов (при ком-

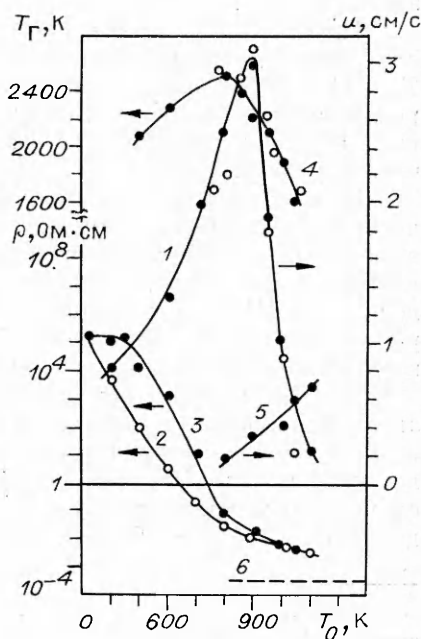


Рис. 1. Зависимость от начальной температуры: скорости горения (1, 5), температуры горения (4), удельного электросопротивления отожженных образцов (2, 3) (6 — удельное электросопротивление сгоревших образцов).

Темные точки — горение в аргоне, $p = 1$ атм; светлые — в вакууме, $p = 5 \cdot 10^{-5}$ Торр, $t_{\text{отж}} = 10$ мин. Диаметр образцов 8 мм, высота 20 — 30 мм.

¹ В [3] начальная температура образцов не варьировалась и равнялась комнатной.

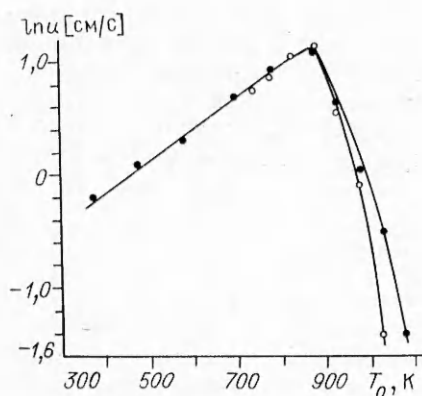


Рис. 2. Зависимость $\ln u(T_0)$, построенная по данным рис. 1.

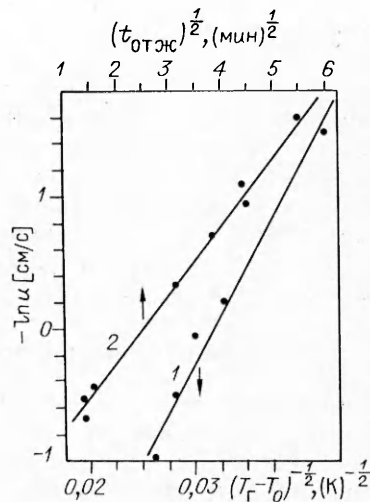


Рис. 3. Зависимость $\ln u$ от разности температур $(T_r - T_0)^{-1/2}$ при $t_{отж} = 10$ мин (1) и от времени отжига $(t_{отж})^{1/2}$ при $T_0 = 973$ К (2), $p = 5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^{-5}$ Торр.

натной температуре) от температуры отжига. Из рисунка следует, что при $T_0 \leq 900$ К в отожженных образцах происходит чрезвычайно резкое снижение удельного электросопротивления (приблизительно на семь порядков), причем вид зависимости $\rho(T_0)$ в вакууме и аргоне существенно различный. Скорость горения в этом же диапазоне возрастает достаточно сильно, однако абсолютные значения u в вакууме и аргоне близки друг к другу. При $T_0 > 900$ К изменение ρ существенно слабее, причем его абсолютные значения при отжиге в вакууме и аргоне отличаются незначительно и приближаются к величине удельного электросопротивления сгоревших образцов. В то же время скорость горения падает очень резко, а абсолютные значения при горении в вакууме и аргоне заметно отличаются друг от друга.

Качественно отличная зависимость $u(T_0)$ у кривой 5. Она получена следующим образом. Образцы из смеси Мо + В отжигали в вакууме при $T_0 = 1100$ К 10 мин, затем размалывали и на центрифуге извлекали порошок молибдена, который смешивали со свежим порошком бора, готовили образцы и сжигали их так же, как и образцы, для которых получена кривая 1.

Согласно [1], резкое уменьшение ρ в области $T_0 \leq 900$ К связано с перераспределением примесного кислорода между частицами Мо и В, в результате чего увеличивается концентрация частиц молибдена, лишенных окисной пленки². Частицы Мо и В в этой области не взаимодействуют [1]. По этой причине значение u увеличивается по мере нарастания T_0 в соответствии с общими закономерностями теории горения гетерогенных дисперсных систем [4].

При $T_0 > 900$ К, как следует из спектроскопических исследований [1] и анализа порошка молибдена, извлеченного из отожженной смеси (для которого получена кривая 5 на рис. 1), в шихте Мо + В образуется конечный продукт (борирование молибдена). Исходная шихта разбавляется конечным продуктом, уменьшается тепловой эффект реакции, а следовательно, падают T_r и u . Количество образовавшегося продукта, оче-

² Удельное электросопротивление металлического молибдена и его окислов различается на много порядков. Поэтому увеличение концентрации частиц молибдена, лишенных окисной пленки, приводит к резкому падению электросопротивления [9]. Отличие кривых 2 и 3 связано с различной интенсивностью испарения MoO_3 в вакууме и аргоне.

видно, зависит от длительности отжига (при $T_0 = \text{const}$), поэтому скорость горения должна снижаться с увеличением длительности отжига.

Чтобы определить, какой теоретической модели соответствует горение системы $\text{Mo} + \text{B}$ в данных экспериментальных условиях, представим зависимость $u(T_0)$ в координатах $\ln u$, T_0 (рис. 2). Видно, что до $T_0 \approx 900$ К зависимость $\ln u(T_0)$ линейна. Это соответствует модели сильного кинетического торможения (широкие зоны горения). Согласно этой модели [4],

$$\ln u = \frac{1}{2} \ln (exk_0m^+) - (cEm^+/Q^+R)^{1/2} + (cm^+/2Q^+)T_0, \quad (1)$$

где x — коэффициент температуропроводности ($\text{см}^2/\text{с}$); k_0 — предэкспонент ($1/\text{с}$); E — энергия активации реакции горения (кал/моль); Q^+ — тепловой эффект реакции (кал/г); c — удельная теплоемкость (кал/(г·град)); m^+ — фактор, характеризующий степень торможения реакции с глубиной превращения.

Из (1) следует, что зависимость $\ln u(T_0)$ — прямая линия, если термодинамические и кинетические параметры не меняются в процессе отжига. Обработка по методу наименьших квадратов дает следующее значение угла наклона прямой:

$$\text{tg } \alpha = (cm^+/2Q^+) = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}.$$

Если принять для системы $\text{Mo} + \text{B}$ $Q^+/c = 1700$ К [10], то получим $m^+ = 9,7$, что соответствует тем значениям степени торможения, начиная с которых, согласно [6], проявляются закономерности широких зон. Полученный вывод полностью согласуется с результатами термодинамических исследований по механизму горения $\text{Mo} + \text{B}$ в бомбе постоянного давления [3].

Рассмотрим падающую ветвь кривой на рис. 2 и предположим, что и здесь горение происходит в соответствии с моделью широких зон. Поскольку в этой области, как отмечалось выше, образуется конечный продукт, то тепловой эффект реакции и температура горения будут определяться глубиной реагирования η_0 за время отжига:

$$Q^+ = Q_0^+ (1 - \eta_0), \quad T_r = T_0 + (Q^+/c)(1 - \eta_0), \quad (2)$$

где Q^+ — тепловой эффект реакции в отсутствие взаимодействия компонентов в процессе отжига. Пренебрегая последним слагаемым в (1) и подставляя туда (2), находим

$$\ln u \approx \text{const} - (Em^+/R)^{1/2} (T_r - T_0)^{-1/2}. \quad (3)$$

Согласно (3), экспериментальные данные должны спрямляться в координатах $\ln u$, $(T_r - T_0)^{-1/2}$, причем тангенс угла наклона должен определять величину Em^+ . Как следует из рис. 3, 1, опытные точки удовлетворительно укладываются на прямую линию. Обработка по методу наименьших квадратов дает $Em^+ = 60$ ккал/моль. Для широких зон (т. е. для того, чтобы кинетическое торможение было сравнимо с температурным ускорением реакции) значение параметра m^+ должно быть сравнимо с величиной E/RT_r . Учитывая это и принимая $m^+ = 10$, находим $E \approx 6$ ккал/моль, что на порядок меньше энергии активации для процессов реакционной диффузии, которая обычно лежит в пределах 50—70 ккал/моль. Таким образом, при $T_0 > 900$ К горение смеси $\text{Mo} + \text{B}$ не соответствует модели широких зон.

Согласно общему положению теории горения дисперсных систем [5—7], широкие зоны горения появляются в том случае, если исходная смесь полидисперсна (достаточно уже, чтобы она была бидисперсной [7]). В этом случае фронт горения «ведут» мелкие фракции, а крупные реагируют в режиме догорания. Исследование удельной поверхности образцов показывает [1], что при отжиге (при $T_0 > 900$ К) борирование молибдена (образование MoB) происходит, главным образом, за счет мелких фракций. Из этого следует, что отжиг образцов устраняет при-

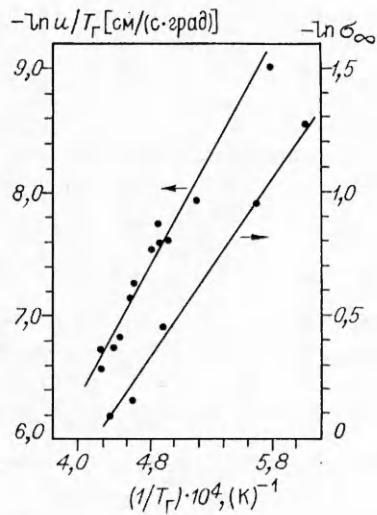


Рис. 4. Зависимость от температуры горения. $T_0 < 900$ К, $p = 5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Диаметр образцов 8 мм, высота 20 — 30 мм.

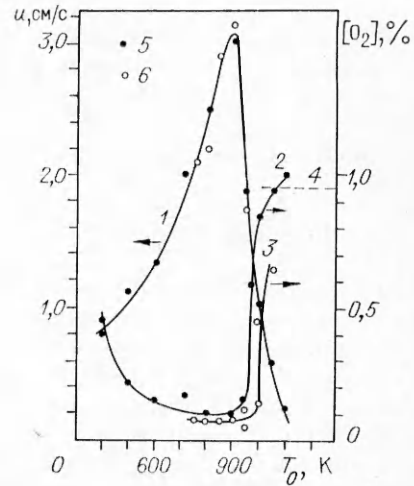


Рис. 5. Корреляция между скоростью горения (1) и содержанием кислорода в МоВ (2, 3).

4 — содержание кислорода в исходной смеси; 5 — горение в аргоне, $p = 1$ атм; 6 — в вакууме, $p = 5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-5}$ Торр. $t_{отж} = 10$ мин.

чину, приводящую к широким зонам горения — расхождение в процессе отжига мелкой фракции приближает исходную смесь к монодисперсной. Горение такой смеси должно происходить в соответствии с моделью узких реакционных зон [4]. Экспериментальные данные должны спрямляться в координатах $\ln(u/T_r)$, T_r^{-1} .

На рис. 4, 1 представлены результаты опытов по зависимости $\ln(u/T_r)$ от $(1/T_r)$ (падающая ветвь, рис. 1). Обработка результатов по методу наименьших квадратов дает $E = 73$ ккал/моль, что с точностью $\sim 10\%$ совпадает с энергией активации (67 ккал/моль) реакционной диффузии $B \rightarrow Mo$ (до образования соединения MoB [11]).

Напомним, что в опытах T_r менялась за счет начальной температуры T_0 (одновременно являющейся и температурой отжига) при $t_{отж} = \text{const}$. В этом случае величина η_0 будет разная для разных точек кривой $u(T_r)$. Поэтому, строго говоря, при обработке экспериментальных данных в координатах $\ln(u/T_r)$, T_r^{-1} это обстоятельство необходимо было бы учитывать.

Согласно выражению (4), влияние η_0 сказывается через параметры Q^+ и B . Для определения последнего интегрирование необходимо было бы производить не от 0 до 1, а от η_0 до 1. При $\eta_0 \ll 1$ это влияние незначительно, поскольку оба параметра входят под знак логарифма.

Рассмотрим зависимость $u(t_{отж})$ (при $T_0 = \text{const}$). В соответствии с моделью узких реакционных зон [4]

$$\ln u = \frac{1}{2} \ln(\kappa k_0 R T_r^2 / B E Q^+) - (E/2RT_r) \approx \text{const} - (E/2RT_r), \quad (4)$$

где $B = \int_0^1 (1 - \eta) \exp(\eta m^+) d\eta$; η — глубина превращения. Подставляя в

(4) значение Q^+ из (2) и учитывая, что $T_0 + (Q_0^+/c) = T_r^0$ — теоретическая температура горения при отсутствии взаимодействия между компонентами при отжиге ($T_r^0 = \text{const}$ при $T_0 = \text{const}$) и что $Q^+ \eta_0 / c T_r^0 \ll 1$, получим

$$\ln u = \ln u_0 - (E Q^+ / 2cR (T_r^0)^2) \eta_0 \quad (5)$$

(u_0 — скорость горения в отсутствие взаимодействия при отжиге, т. е.

при $\eta_0 = 0$). При взаимодействии смесей порошков по механизму реакционной диффузии $\eta_0 \sim \sqrt{t}$ [8]. Учитывая это, из (5) находим

$$\ln u = \ln u_0 - K(t_{\text{отж}})^{1/2} \quad (6)$$

(смысл константы K ясен из выражений (5), (6)). Таким образом, в соответствии с моделью узких реакционных зон зависимость $\ln u(t_{\text{отж}})^{1/2}$ есть прямая линия (см. рис. 3, 2)³.

Механизм самоочистки

На рис. 5 приведена зависимость скорости горения и концентрации примесного кислорода в продукте от начальной температуры. Видно, что как в области $T_0 < 900$ К, где горение происходит в соответствии с моделью широких реакционных зон, так и при $T_0 > 900$ К, где горение соответствует модели узких реакционных зон, кривая зависимости глубины самоочистки — почти зеркальное отражение кривой $u(T_0)$. Такой характер зависимости — не исключение: она наблюдается при горении систем Ti + C [12] и Mo + 2Si [13].

Анализ различных процессов, протекающих в волне горения, приводит к выводу, что за отправную точку при формулировке макрокINETической модели самоочистки необходимо взять состояние примесного кислорода в исходной шихте. Рассматриваемая здесь система Mo + В ввиду малой растворимости кислорода в Mo и В может быть отнесена к предельному классу СВС-систем, у которых примесный кислород в исходной шихте содержится исключительно в виде окисных пленок. Анализ показывает также, что наиболее вероятный механизм самоочистки для этих систем — испарение окисных пленок в волне горения. Термодинамические оценки для системы того же класса Mo + 2Si приведены в [13]. Из справочной литературы следует, что эти оценки верны и для рассматриваемой системы.

Рассмотрим простейшую модель испарения окисных пленок в волне горения:

1) испарение окисных пленок с частиц металла и неметалла происходит независимо — не учитываются возможные реакции между парами окислов или реакции между парами одного из компонентов шихты и конденсированным состоянием другого;

2) фильтрационное сопротивление образцов пренебрежимо мало, так что испарение окисных пленок есть испарение в вакуум по закону Герца — Кнудсена⁴;

3) глубина испарения есть функция глубины превращения реакции синтеза (энергонесущей реакции).

Зависимость глубины испарения от глубины превращения взаимодействующих компонентов на основании общих представлений о механизме реагирования смесей порошков [8] можно трактовать следующим образом. Скорость экзотермической реакции, ответственной за горение, пропорциональна площади контактов между частицами. В то же время скорость испарения пропорциональна площади свободной от контактов (некоторой эффективной поверхности, доступной для испарения). Увеличение глубины экзотермической реакции равносильно увеличению площади контактов, т. е. уменьшению свободной поверхности.

Характер горения гетерогенных конденсированных систем определяется соотношением двух факторов — температурным ускорением реак-

³ Для модели широких реакционных зон, как следует из выражения (1), зависимость $\ln u$ от $t_{\text{отж}}$, даже при малых степенях превращения за время отжига, не есть прямая линия в координатах $\ln u, t_{\text{отж}}^{1/2}$.

⁴ Для СВС-систем, не плавящихся в зоне реакции, к которым принадлежит Mo + В, конечный продукт получается чрезвычайно пористым. При горении в условиях вакуума он не может создать заметного фильтрационного затруднения. Кроме того, для обычно используемых в СВС-процессах размеров порошков, как легко оценить, размеры пор соизмеримы с длиной свободного пробега частиц газа.

ции и торможением ее за счет нарастающего слоя продукта [4]. На основании этого скорость реакции обычно записывают в следующем виде:

$$W^+(\eta, T) = S_0^+(\eta) \Phi(\eta, T) = k_0 e^{-\eta m^+} e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (7)$$

где $S_0^+(\eta)$ — удельная площадь контактов ($\text{см}^2/\text{г}$); $\Phi(\eta, T)$ — кинетическая функция ($\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$). Если $m^+ \rightarrow 0$, то смесь порошков горит в соответствии с моделью узких реакционных зон, при $m^+ \sim (E/RT_r)$ в системе имеет место сильное кинетическое торможение. В [4—7] показано, что конкретный вид $\Phi(\eta, T)$ не имеет принципиального значения — важен лишь тип этой функции, т. е. зависимость степени торможения от глубины превращения. Легко представить, что в волне горения скорость испарения окисных пленок, содержащихся на частицах исходной шихты, должна отвечать тем же требованиям, что и кинетическая функция (7). На основании этого запишем

$$W^-(\eta, T) = S_0^-(\eta) G(T) = G_0 e^{-\eta m^-} e^{-\frac{L}{RT}}. \quad (8)$$

Здесь $S_0^-(\eta)$ — удельная поверхность, доступная для испарения ($\text{см}^2/\text{г}$); $G(T)$ — скорость испарения в соответствии с законом Герца — Кнудсена ($\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$); G_0 — предэкспоненциальный фактор (с^{-1}); L — теплота испарения (кал/моль); m^- — параметр, характеризующий степень торможения испарения. Если $m^- \rightarrow 0$, то протекание экзотермической реакции слабо влияет на скорость испарения — слабое торможение испарения, при $m^- \sim (L/RT_r)$ имеет место сильное торможение испарения с глубиной превращения.

Запишем систему уравнений, описывающую распространение волны горения и испарения окисных пленок, в следующем виде:

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} + \frac{Q^+(1-C_0)}{c} S_0^+(\eta) \Phi(\eta, T) - \alpha_0 (T - T_0) - \frac{Q^- C_0}{c} S_0^-(\eta) G(T) = 0, \quad (9)$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = S_0^+(\eta) \Phi(\eta, T), \quad (10)$$

$$u \frac{d\sigma}{dx} = S_0^-(\eta) G(T). \quad (11)$$

Граничные условия

$$\begin{aligned} x \rightarrow -\infty: & \quad T \rightarrow T_0, \quad \eta, \sigma \rightarrow 0, \\ x \rightarrow +\infty: & \quad T \rightarrow T_0, \quad \eta \rightarrow 1, \quad \sigma = \sigma_\infty, \\ x = 0: & \quad T = T_r. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь C_0 — концентрация кислорода в исходной шихте; α_0 — эффективный коэффициент теплопотерь (с^{-1}); Q^- — тепловой эффект испарения (кал/г); σ — глубина испарения; σ_∞ — конечная глубина испарения, подлежащая определению.

Рассмотрим наиболее типичный с точки зрения самоочистки случай, когда концентрация примесного кислорода мала, т. е. $C_0 \rightarrow 0$. Пренебрегая последним слагаемым в (9), находим, что уравнения, описывающие распространение волны, оказываются независимыми от уравнения испарения окисных пленок. В этом же приближении σ_∞ формально можно считать изменяющейся от 0 до ∞ . Если $\sigma_\infty < 1$, то происходит неполное испарение, т. е. в продукте остается примесный кислород; при $\sigma_\infty \geq 1$ окисная пленка полностью испаряется.

Рассмотрим решение задачи в приближении узких реакционных зон. В этом случае $\eta = 0$ при всех $x < 0$. При $x \geq 0$ $\eta = 1$.

Сильное торможение испарения ($m^- \sim L/RT_r$). В этом предельном случае в зоне прогрева волны горения (поскольку $\eta = 0$) испарение окисных пленок происходит так же, как и в инертной чужеродной среде.

В зонах реакции и охлаждения (так как здесь $\eta = 1$) величина свободной для испарения поверхности $S_0^- = 0$ (параметр m^- велик), другими словами, при $x \geq 0$ испарение не происходит. Значение σ_∞ определяется лишь долей окисла, испарившегося в зоне прогрева, которую обозначим σ_1 . Интегрируя (11) по x от $x = -\infty$ до $x = 0$, а также учитывая решение (9), (10) для зоны прогрева, находим

$$\sigma_1 = (\kappa/u^2)(G_0 c R T_r^2 / Q^+ L) \exp(-L/RT_r) = (c R T_r^2 / L Q^+) (\tau_{пр}^+ / \tau_{исп}), \quad (13)$$

где $T_r = T_{ад} - (2\alpha_0 \kappa Q^+ / cu^2)$ — температура горения с учетом теплотерь в окружающую среду [14]; $T_{ад} = T_0 + (Q^+ / c)$; $\tau_{пр}^+ = (\kappa/u^2)$ — время пребывания частицы в зоне прогрева; $\tau_{исп} = G_0^{-1} \exp(L/RT_r)$ — характерное время испарения при T_r . Таким образом, доля испарившегося в зоне прогрева окисла определяется соотношением характерных времен. Представим (13) в другом виде, воспользовавшись выражением (4) для скорости горения (в приближении $(RT_{ад}/E) \rightarrow 0$, которое обычно используется в теории горения)

$$\sigma_1 = (BEG_0/k_0 L) e^{-\frac{L-E}{RT_r}} = \sigma_1^{ад} e^{\frac{L-E}{E} \Theta_r}. \quad (14)$$

Здесь $\Theta_r = E(T_r - T_{ад})/RT_{ад}^2$ — безразмерная температура горения; $\sigma_1^{ад} = (BEG_0/k_0 L) \exp\left(-\frac{L-E}{RT_{ад}}\right)$ — доля окисла, которая испарилась бы в зоне прогрева в отсутствие теплотерь в окружающую среду. Из выражения (14) следует, что при $L > E$ глубина самоочистки увеличивается с ростом T_r и уменьшается при ее снижении. В случае $L < E$ имеем противоположный результат. Выражение (14) позволяет получить предельную температуру горения $(T_r)_{пр}$, выше которой (при $L > E$) окисел полностью испаряется в зоне прогрева. Полагая в (14) $\sigma_1 = 1$, находим

$$(T_r)_{пр} = \frac{L-E}{R \ln(BEG_0/k_0 L)}. \quad (15)$$

С помощью (15) выражение (14) можно представить в наиболее удобной для экспериментальной обработки форме

$$\sigma_1 = e^{\frac{L-E}{R(T_r)_{пр}}} e^{-\frac{L-E}{RT_r}}, \quad (16)$$

в которой не содержатся кинетические параметры B , k_0 и G_0 .

Таким образом, режим сильного торможения испарения можно наблюдать при $T_r < (T_r)_{пр}$. В этом режиме глубина самоочистки определяется лишь долей окисла, испарившегося в зоне прогрева. Характер зависимости $\sigma_\infty(T_r)$ определяется знаком разности $(L-E)$. Экспериментальные данные спрямяются в координатах $\ln \sigma_\infty$, T_r^{-1} . Угол наклона прямой к оси абсцисс определяет величину $L-E$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, $-(T_r)_{пр}$. Если $T_r > (T_r)_{пр}$, окисел полностью испаряется в зоне прогрева: σ_∞ не зависит от T_r , причем режимы сильного и слабого торможения испарения можно отличить (как будет ясно из дальнейшего) по зависимости σ_∞ от диаметра образцов.

Слабое торможение испарения ($m^- \rightarrow 0$). В этом предельном случае протекание экзотермической реакции не влияет на величину свободной для испарения поверхности. Поэтому полная глубина испарения будет состоять из долей окисла, испарившегося в зонах прогрева и охлаждения. Интегрируя (11) по температуре от $T = T_0$ до $T = T_r$ (с учетом профиля температуры в зоне прогрева) и от $T = T_r$ до $T = T_0$ (с учетом профиля температуры в зоне охлаждения), находим конечную глубину испарения

$$\begin{aligned} \sigma_\infty &= \sigma_1(T_r) + (G_0 c R T_r^2 / \alpha_0 Q^+ L) e^{-\frac{L}{RT_r}} = \\ &= (c R T_r^2 / L Q^+) [(\tau_{пр}^+ / \tau_{исп}) + (\tau_{пр}^- / \tau_{исп})], \end{aligned} \quad (17)$$

где $\tau_{\text{пр}}^- = \alpha_0^{-1}$ — время пребывания в зоне охлаждения. Из (17) следует, что в адиабатических условиях ($\alpha_0 = 0$) независимо от T_r всегда происходит полная очистка от примесного кислорода (т. е. формально $\sigma_\infty \rightarrow \infty$). Это, очевидно, связано с тем, что в адиабатических условиях время пребывания частиц при $T = T_r$ равно бесконечности. Таким образом, в случае слабого торможения испарения задача имеет нетривиальное решение лишь при учете теплопотерь в окружающую среду. В то же время при сильном торможении испарения учет теплопотерь в окружающую среду носит поправочный характер. Действительно, согласно [14], на пределе горения $\Theta_r = E(T_r - T_{\text{ад}})/RT_{\text{ад}}^2 = 1$, для реальных случаев $(L - E)/E \ll \ll 1$. Учитывая это и выражение (14), легко видеть, что $\sigma_1 = \sigma_1^{\text{ад}}$ с точностью до множителя порядка единицы.

Представим выражение (17) в другом виде, воспользовавшись соотношением (13):

$$\sigma_\infty = \sigma_1 [1 + (u^2/\alpha_0 \kappa)]. \quad (18)$$

На пределе горения, согласно [14], $u^2/\alpha_0 \kappa = 2Q^+ E/cRT_{\text{ад}}^2 \gg 1$. Таким образом, даже на пределе горения подавляющая часть окисла испаряется в зоне охлаждения. Над пределом, следовательно, можно принять

$$\sigma_\infty = \sigma_1 (u^2/\alpha_0 \kappa) = (G_0 c R T_r^2 / \alpha_0 Q^+ L) e^{-\frac{L}{RT_r}}. \quad (19)$$

(Речь идет о случае, когда в зоне прогрева испаряется малая доля окисла $\sigma_1 \ll 1$, т. е. когда $T_r < (T_r)_{\text{пр}}$.) Видно, что экспериментальные данные спрямляются в координатах $\ln \sigma_\infty - T_r^{-1}$ (при $\alpha_0 = \text{const}$), причем угол наклона прямой к оси абсцисс определяет теплоту испарения L . В случае слабого торможения испарения, как следует из (19), зависимость σ_∞ от диаметра образцов (через величину коэффициента теплообмена α_0) довольно сильная, в то время как при сильном торможении (что следует из выражения (14)) эта зависимость очень слабая.

В заключение на основе полученных результатов обсудим зависимость глубины очистки продукта MoB от температуры горения, представленную на рис. 5, причем рассмотрим область $T_0 > 900$ К, где горение происходит в соответствии с моделью узких реакционных зон. Отметим, что в вакууме механизм теплопотерь радиационный, а не кондуктивный, как предполагалось в модели. Однако очевидно, что в рамках принятых исходных положений модели основные выводы качественно не могут изменяться, если учитывается иной механизм теплопотерь. В исходной шихте основная масса примесного кислорода содержится на частицах бора [1], поэтому можно ожидать, что очистка MoB от примесного кислорода определяется, в первую очередь, процессом испарения окисной пленки бора.

Представим результаты рис. 5 в координатах $\ln \sigma_\infty, T_r^{-1}$. Эта зависимость оказывается прямолинейной (см. рис. 4, 2). Обработка по методу наименьших квадратов дает значения $E_{\text{эфф}} = (15 \pm 2)$ ккал/моль, $(T_r)_{\text{пр}} = 2300$ К. Ясно, что такое низкое значение $E_{\text{эфф}}$ нельзя отнести ни к энергии активации синтеза, ни к теплоте испарения. Теплота испарения B_2O_3 , согласно различным литературным источникам (см. [15]), составляет 78—85 ккал/моль, реакция синтеза MoB, как следует из рис. 4, 1, имеет $E = 73$ ккал/моль, что с точностью $\sim 10\%$ совпадает с литературными данными (как отмечалось выше). Отсюда следует, что величина 15 ± 2 ккал/моль (с учетом естественного разброса результатов) есть не что иное, как разность $(L - E)$. Кроме того, измеренные на опыте значения температур горения удовлетворяют условию $T_r < (T_r)_{\text{пр}}$ (см. рис. 1). На основании изложенного можно заключить, что в области $T_0 > 900$ К в данных экспериментальных условиях горение системы Mo + B соответствовало модели узких реакционных зон (слабое кинетическое торможение), а самоочистка — модели сильного торможения испарения.

Выводы

1. С помощью вакуумного отжига исследована структура волны горения системы $\text{Mo} + \text{B}$. Показано, что при $T_0 < 900 \text{ K}$ система горит в соответствии с моделью широких реакционных зон, а при $T_0 > 900 \text{ K}$ в соответствии с моделью узких реакционных зон.

2. Предложена макрокINETическая модель самоочистки продукта MoB от примесного кислорода.

3. На основании экспериментальных результатов показано, что в области начальных температур, где система $\text{Mo} + \text{B}$ горит в соответствии с моделью узких реакционных зон, самоочистка от примесного кислорода (путем испарения окисных пленок) происходит только в зоне прогрева волны горения, другими словами, для $\text{Mo} + \text{B}$ имеет место сильная зависимость скорости испарения от глубины превращения энергонесущей реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блошенко В. П., Бокий В. А., Моравская Т. М. и др. ФГВ, 1988, 24, 1.
2. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. О механизме дегазации при СВС-процессах. Препринт ОИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1984.
3. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Персиян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов. Препринт ОИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1980.
4. Хайкин Б. И.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1975.
5. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
6. Хайкин Б. И.— В кн.: Тепломассообмен в процессах горения/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1980.
7. Алдушин А. П., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. ФГВ, 1976, 12, 6, 819.
8. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. 3-е изд. испр. и дополн.— М.: Стройиздат, 1971.
9. Блошенко В. П., Бокий В. А., Боровинская И. П. ФГВ, 1984, 20, 6, 87.
10. Новиков П. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1975.
11. Самсонов Г. В., Вишицкий П. П. Тугоплавкие соединения (справочник) 2-е изд. перер. и дополн.— М.: Металлургия, 1976.
12. Блошенко В. П., Бокий В. А., Боровинская И. П. и др. ФГВ, 1984, 20, 6, 90.
13. Блошенко В. П., Бокий В. А., Боровинская И. П. ФГВ, 1985, 21, 2, 81.
14. Зельдович Я. Б.— В кн.: Теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1981.
15. Физико-химические свойства оксидов (справочник)/Под ред. Г. В. Самсонова. 2-е изд. испр. и дополн.— М.: Металлургия, 1978.

Поступила в редакцию 20/II 1986

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСНОГО КИСЛОРОДА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ВАКУУМНОМ ОТЖИГЕ СМЕСИ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА И БОРА

*В. П. Блошенко, В. А. Бокий, Т. М. Моравская,
Ю. М. Шульга
(Черноголовка)*

В [1—3] показано, что тугоплавкие соединения, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, оказываются значительно чище исходных компонентов, из которых они синтезированы. Снижение концентрации примесей в конечном продукте по сравнению с их содержанием в исходных компонентах (самоочистка) обусловлено прежде всего разнообразными процессами, протекающими при высокой температуре в волне горения [3—6].

Наиболее трудно удаляется кислород. В исходных образцах он находится в двух состояниях: одна часть в порах, куда он попадает с