

Реакция горения	Адиабатическая температура горения, К	Экспериментальная температура горения в аргоне, К	Интегральная светимость при горении, Вт/см ²		Интегральный коэффициент излучения вещества в зоне T_{max}
			в аргоне	в азоте	
Ti+2B → TiB ₂	3190	3150	110	190	0,45
Zr+2B → ZrB ₂	3310	3240	100	160	0,35
Hf+2B → HfB ₂	3250	3450	80	120	0,20
Ti+C → TiC	3210	3070	120	140	0,57
Zr+C → ZrC	3400	3220	150	170	0,54
Hf+C → HfC	3900	3650	180	180	0,34

Экспериментальные и расчетные оптико-энергетические характеристики изученных в работе составов приведены в таблице. Для всех составов измеренные температуры горения близки к расчетным адиабатическим. Большое расхождение между названными температурами для углеродсодержащих составов, по-видимому, объясняется тем, что реакция превращения в этих составах протекает не до конца. Это может быть следствием существования зоны дореагирования в этих системах [6], в которой, однако, конечная глубина превращения остается меньше единицы из-за теплопотерь излучением.

Исследование интегральной светимости показывает, что в ряду составов, образующих при горении карбиды, характерно возрастание светимости с ростом температуры горения. В ряду составов, образующих дибориды, зависимость обратная. Возможно, такая зависимость объясняется изменением интегрального коэффициента излучения в соответствующем ряду продуктов реакции. Интегральный коэффициент излучения продукта при температуре, близкой к температуре, развиваемой в реакции горения, известен только для карбида циркония [7] и составляет 0,5 при 3000 К.

При горении составов в атмосфере азота отмечалось увеличение интегральной светимости поверхности образцов. Для системы гафний — углерод численное значение изменения интегральной светимости лежит в пределах разброса экспериментальных данных. Увеличение светимости, по-видимому, можно считать следствием экзотермической реакции взаимодействия азота с компонентами, входящими в исследуемый состав. Отметим, что расчетная температура взаимодействия азота с переходными металлами превышает температуру образования диборидов и карбидов этих металлов [5].

Поступила в редакцию
3/V 1978

ЛИТЕРАТУРА

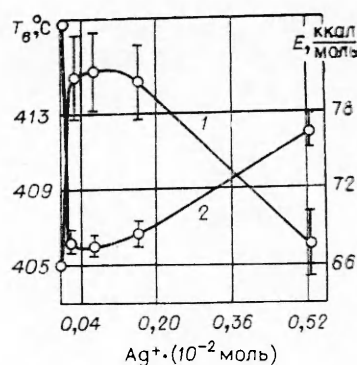
1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
2. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. ФГВ, 1976, 12, 2.
3. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., «Наука», 1969, с. 86.
4. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. Сканирующий монохроматор. Передовой научно-технический и производственный опыт. ГОСИТИ № 18-66-713/4.
5. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 10.
6. Б. И. Хайкин. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, с. 227.
7. Котельников и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения. М., «Металлургия», 1969.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ИОНОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ВСПЫШКИ АЗИДА КАДМИЯ

Г. Т. Щечков, Г. П. Чернявский, Ю. Р. Морейнс, В. В. Давыдов
(Томск)

В ряду азидов тяжелых металлов CdN₆ — один из наименее исследованных. В литературе описаны способы получения и лишь некоторые физико-технические свойства азиды кадмия [1, 2], сведения же о температуре вспышки (T_v) и термической его

Зависимость температуры вспышки (1) при $\tau=5$ с и энергии активации CdN_6 от концентрации ионов Ag^+ (2) в твердой фазе.



устойчивости отрывочны [1—5]. Поэтому в настоящей работе исследована температурная зависимость времени задержки вспышки порошкообразного чистого азида кадмия и сокристаллизованного с ионами Ag^+ .

Азид кадмия синтезирован, легирован и проанализирован по методикам, описанным в [6, 7]. Время осаждения составило 60 мин, кристаллы промывались смесью воды с этиловым спиртом в соотношении 1:1. С азидом кадмия сокристаллизовано $0,0245 \cdot 10^{-2}$ моль Ag^+ . Эффективный коэффициент распределения ионов Ag^+ равен 1,1. Неконтролируемых примесей Na^+ , Pb^{2+} , Fe^{3+} в CdN_6 содержалось менее 10^{-4} молей.

Исследовались микрокристаллы в форме пластинок со стороной от 60 до 120 мкм. Температура вспышки определялась в день снаряжения гильз № 8 по стандартной методике на образцах массой 10 мг, покрытых сверху алюминиевой фольгой толщиной 20 мкм и подпрессованных при давлении 25 кГ/см^2 . Точность термостатирования и регистрации времени задержки вспышки составляла соответственно $\pm 0,5^\circ\text{C}$ и 0,01 с. Каждая точка — среднее арифметическое не менее 10 испытаний.

Температура вспышки исследована в интервале температур $360\text{--}450^\circ\text{C}$. Воспроизводимость результатов резко уменьшалась при размерах кристаллов более 10 мкм. Установлено (см. рисунок), что ионы Ag^+ увеличивают T_v CdN_6 и снижают эффективную энергию активации E вспышки с 83 до 67 ккал/моль в области образования смешанных кристаллов с концентрацией ионов Ag^+ до $0,162 \cdot 10^{-2}$. При концентрации $0,0717 \cdot 10^{-2}$ AgN_3 выпадает в собственную фазу, что, видимо, и приводит к снижению эффективности влияния ионов Ag^+ и возрастанию E за счет локального разогрева CdN_6 разлагающимся AgN_3 . Ионы Ag^+ увеличивают также и температуру вспышки PbN_6 в условиях линейного нагрева. В то же время они ускоряют медленное термическое разложение PbN_6 и CdN_6 . Ионы Cu^{++} (концентрация $1 \cdot 10^{-4}$) в отличие от ионов Ag^+ понижают T_v азидов PbN_6 и CdN_6 на $10\text{--}40^\circ\text{C}$.

Причины влияния добавок на температуру вспышки CdN_6 различны: 1) возможно изменение теплопроводности CdN_6 добавками, но более вероятно влияние иных факторов; 2) размерный эффект — изменение размеров микрокристаллов при допировании; 3) характер распределения легирующих ионов по объему микрокристаллов (гомо- или гетерогенный); 4) валентность легирующего иона в решетке и изменение ее при нагреве. Роль первого фактора не исследована.

Ионы Ag^+ уменьшают размеры микрокристаллов CdN_6 , а ионы Cu^{++} — размеры монокристаллов PbN_6 . Распределение ионов Ag^+ и Cu^{++} по объему микрокристаллов CdN_6 соответственно гомогенное и гетерогенное (приповерхностное). Добавки в матрице CdN_6 и PbN_6 [8] находятся в виде ионов Cu^{++} и Ag^+ . В ходе нагрева матриц они восстанавливаются до нейтральных атомов Cu^0 и Ag^0 , что сопровождается выделением N_2 при температуре выше 160°C [9]. Таким образом, происходит локальное «выгорание» — восстановление добавки микрокристаллов [8]. Поскольку распределение Cu^{++} гетерогенное, а температура вспышки CuN_6 (205°C) низка, то «выгорание» ионов Cu^{++} в ходе нагрева матрицы будет приводить к понижению T_v матрицы (PbN_6 , CdN_6) ионами Cu^{++} , что и наблюдается в эксперименте. Легирующие ионы Cu^{++} инициируют взрыв матрицы.

Далее, из сравнения T_v различных азидов тяжелых металлов при времени задержки воспламенения $\tau=5$ с (CuN_6 — 205°C [4] и полученные в данной работе для AgN_3 — 305 ; PbN_6 — 330 ; CdN_6 — $405\text{--}410^\circ\text{C}$) следует, что азид кадмия в этом ряду наиболее устойчив. В то же время полученные значения T_v для CdN_6 выше, чем температуры 291 и 330°C , сообщаемые в [3, 4]. Такие различия могут объясняться условиями экспериментов. Так в работе [4] исследованы единичные микрокристаллы, а в настоящей работе — прессованные образцы. Это обуславливает различие теплопроводности и интенсивности протекания побочных химических реакций, установленных в [6]. Подавление последних в вакууме (10^{-3} торр) наряду с ухудшением теплоотвода приводит к снижению температуры вспышки CdN_6 в вакууме до $290\text{--}295^\circ\text{C}$ в изотермических условиях после трехчасовой «тренировки» образцов (10 мг) при комнатной температуре. При линейном же нагреве со скоростью 5 град/мин в вакууме 10^{-3} торр температура вспышки CdN_6 составляет 330°C при степени разложения образца 10 мг к моменту вспышки менее 15%.

Приведенные результаты показывают, что азид кадмия обладает наибольшей T_v по сравнению с азидами меди, серебра и свинца. Сокристаллизованные добавки заметно изменяют T_v азидов. Причины влияния добавок можно разделить на физические и химические, к последним относится и влияние побочных химических реакций, установленных в [6]. Для разделения вклада физических и химических причин, определения

роли структурных дефектов на стадии развития взрыва при переходе медленного термораспада во взрыв будут изучены электрофизические и тепловые свойства азидных систем.

Поступила в редакцию
30/X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Багал. Химия и химическая технология инициирующих взрывчатых веществ. М. «Машиностроение», 1975.
2. L. F. Audrieth. Chem. Reviv., 1934, 15, 1, 169.
3. L. Wöhler, F. Martin. Angew. Chem., 1917, 30, 33.
4. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых телах. М., ИЛ, 1962.
5. F. P. Bowden, K. Singh. Proc. Roy. Soc., 1954, 227, 1168.
6. Г. Т. Шечков, Ю. Р. Морейнс, С. П. Баклыков. Деп. ВИНТИ, № 4409-76.
7. Г. Т. Шечков, Ю. А. Захаров, Т. К. Гонтарь. Деп. ВИНТИ, № 3409-76.
8. Г. Т. Шечков, Ю. А. Захаров. Изв. Томск. политехи. ин-та, 1974, 215, 34.
9. Г. Т. Шечков, Ю. А. Захаров и др. Изв. Томск. политехн. ин-та, 1970, 251, 203.

СВЕЧЕНИЕ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА ВОЗДУХА ПРИ СЖИГАНИИ В НЕМ ТОПЛИВА ПЕРЕД КРИТИЧЕСКИМ СЕЧЕНИЕМ СОПЛА

Л. А. Заклязьминский, Р. С. Рожков, Л. А. Сафронов
(Москва)

Установлено, что сжигание небольшого количества топлива (например, C_3H_8) в дозвуковой области сверхзвукового сопла вблизи его критического сечения делает сверхзвуковой поток воздуха видимым в диапазоне температур торможения $800 \div 2000$ К. Эксперимент проводился на установке, где воздух предварительно нагревался в электродуговом подогревателе, а затем поступал в решетку из 14 плоских сопел с высотой критического сечения 1,2 мм, которые рассчитаны на получение потока с $M=4,5$. В дозвуковой части каждого сопла по его средней линии устанавливался пилон со щелью для ввода топлива. Пилон можно было передвигать вдоль потока газа в пределах от 4 до 100 мм от критического сечения сопла. Сверхзвуковой поток газа за решеткой фотографировался фотоаппаратом «Зенит-В» на пленку ЛН с выдержкой ~ 5 с.

Фотография сверхзвукового потока за решеткой после ввода топлива (C_3H_8) приведена на рисунке. Топливо вводилось в поток с температурой торможения ~ 1000 К, которая затем увеличилась на $100-150^\circ$ за счет сгорания. Сверхзвуковой поток принял свеголубоватый цвет с зеленоватым оттенком. Такой поток был виден только при вводе топлива на расстоянии от 4 до 20 мм от критического сечения. При отодвигании точки ввода на расстояние больше 20 мм поток становился невидимым. Поскольку статическая температура в сверхзвуковом потоке в данном случае была равна $200 \div 250$ К, продукты сгорания в форкамере, по-видимому, успевали прийти в термодинамически равновесное состояние.



На фотографии отчетливо видны ударные волны как выходящие из каждого сопла, так и возникшие на стоящей в потоке газа экранированной хромель-алюмелевой термопаре (черная трубка располагается вне потока газа и служит для подвода топлива). Отчетливо видны также относительно холодные следы стекающего со сверхзвуковых кромок воздуха. Эти следы очень медленно перемешиваются в сверхзвуковом потоке с горячим газом. Природа такого свечения сверхзвукового потока не была установлена. Источником свечения может быть либо хемилюминесценция радикалов или