

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ БЕЗГАЗОВОМ ГОРЕНИИ СМЕСИ ТИТАНА С УГЛЕРОДОМ В НЕГЕРМЕТИЧНОЙ ОБОЛОЧКЕ

УДК 536.46.536.66

К. А. Бабаян, В. П. Кобяков, Л. Б. Машкинов,
И. Д. Чашечкин

Институт структурной макрокинетики РАН,
142432 Черноголовка

Усовершенствовано калориметрическое устройство и методика измерения тепловых эффектов на базе быстродействующего калориметра сжигания БКС-1 для исследования тепловыделения топливных смесей, заключенных в оболочку тепловыделяющего элемента. В качестве модельной взята экваторная смесь порошков титана и углерода. Получено среднее значение тепловыделения в этой системе ($3,0 \pm 0,1$ МДж/кг).

Интенсивное изучение процессов твердофазного волнового горения порошковых смесей с точки зрения их использования для получения материалов на базе продуктов горения начато в 1967 г., когда А. Г. Мержановым и его сотрудниками было открыто явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций [1]. За прошедшие годы в этой области выполнен большой объем теоретических и экспериментальных работ, частично обобщенный в [2]. Эти исследования послужили основой по меньшей мере двух новых научных направлений: в физике горения — структурной макрокинетики, в технической химии — самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Развитие этих направлений оказалось весьма плодотворным: они стали научной базой разработки целого семейства оригинальных и эффективных высоких технологий получения разнообразных материалов, полуфабрикатов и даже готовых изделий.

На фоне этих достижений в некоторой тени оказалась энергетическая сторона явления, хотя в ней заложены большие перспективы для научного развития и практического использования, так как величина тепловыделения в смесях, горящих в безгазовом автоволновом режиме, находится на уровне тепловыделения взрывчатых веществ. С развитием энергетического направления использования автоволновых процессов безгазового горения появилась необходимость в измерении величины соответствующих тепловых эффектов. Особенность реализации безгазового горения для энергетических целей — осуществление горения топливной смеси в оболочке тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ). При этом желательно было выполнять измерения в условиях, соответствующих реальному процессу в ТВЭЛ, т. е. при горении в негерметичной оболочке, когда имеется неконтролируемый контакт смеси с воздушной средой. Разработке соответствующей методики измерения тепловыделения и посвящена данная работа.

Ранее в работе [3] для измерения больших тепловых эффектов при протекании реакций СВС успешно использовался автоматический калориметр сжигания АКС-1, работающий по принципу калориметра Кальве [4]. Измерения выполнены в условиях, исключающих контакт реагирующих веществ с воздушной средой, так как целью таких исследований

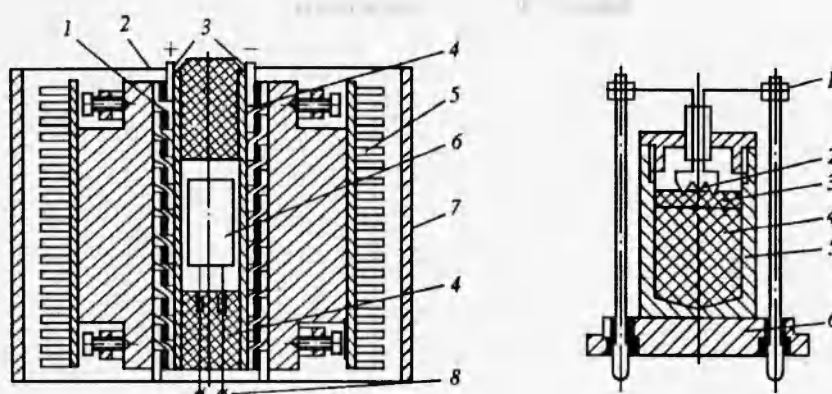


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Принципиальная схема калориметрического устройства:

1 — дифференциальная термобатарея; 2 — калориметрическая ячейка; 3 — вывод электрического сигнала от батареи; 4 — теплоизолирующая пробка; 5 — термостатирующий блок; 6 — тепловыделяющий элемент; 7 — корпус калориметра; 8 — электроввод инициирующего импульса

Рис. 2. Схема тепловыделяющего элемента:

1 — токоввод; 2 — вольфрамовая спираль; 3 — запальная смесь; 4 — топливная смесь; 5 — оболочка; 6 — крышка

было измерение истинных тепловых эффектов реакций СВС для получения чистых целевых продуктов.

В данной работе использовался быстродействующий калориметр сжигания БКС-1 [5], отличающийся от разработанного ранее калориметра АКС-1 конструктивными особенностями, обеспечивающими его быстродействие. В частности, улучшение конструкции измерительной ячейки, дифференциальной термобатареи и массивного термостатирующего блока позволило снизить инерционность калориметра в несколько раз. Тем самым время вывода калориметра на рабочий режим удалось снизить до 2 ч, а продолжительность одного измерения сократить до 10 мин.

На основе калориметра БКС-1 собрано устройство, включающее ТВЭЛ, начиненный зарядом топливной смеси, и запальное приспособление для ввода внутрь ТВЭЛ инициирующего электрического импульса (рис. 1, 2). Устройство позволило регистрировать полное тепловыделение при сгорании исследуемой смеси порошков интегрированием теплового потока от ТВЭЛ, в котором осуществляется процесс, с помощью термопарных батарей, расположенных на пути распространения теплового потока. Методика измерений отрабатывалась на примере «классической» системы титан — углерод, горящей в безгазовом автоволновом режиме. Для приготовления топливной смеси использовались порошки титана марки ПТОМ со средней дисперсностью ~ 63 мкм и сажи марки ПМ-15ТС с размером частиц $\sim 1,0$ мкм. Предварительно приготовленная смесь запрессовывалась непосредственно в оболочку ТВЭЛ. Запальное устройство включало в себя вольфрамовую спираль, на которую подавался электрический импульс, и заряд запальной смеси. Формирование дозированного электрического импульса с энергией 500 Дж осуществлялось дозатором энергии [6]. В качестве запальной чащи всего использовалось небольшое количество смеси порошков металлического магния и перекиси кальция.

В отличие от интегрального метода регистрации выделяющегося тепла [3], в дан-

Материал оболочки	Масса топливной смеси, г	Q_{Σ} , Дж	Q_3 , Дж	Q_1 , Дж	$Q_{уд}$, МДж/кг
Графит	2,00	7432,4	493	6014,4	3,007
	2,00	7211,3	477	5809,7	2,905
	1,95	7336,6	481	5934,0	3,042
	2,00	7293,7	484	5885,1	2,943
	1,93	7309,9	479	5906,3	3,060
	1,97	7481,0	482	6074,4	3,083
	2,02	7101,4	491	5685,8	2,815
	1,97	7273,9	488	5861,3	2,975
Сталь	8,00	25822,0	480	24417,4	3,052

Примечание. Среднее значение удельного тепловыделения ($Q_{уд}$) = 2,987 МДж/кг.

ной работе изучался баллистический метод регистрации тепловыделения [4] исследуемых процессов в ячейке калориметра БКС-1. Особенность данного метода измерений заключается в том, что при временах протекания исследуемого процесса, на один-два порядка меньших постоянной времени калориметра ($\tau_r \ll \tau_k$), амплитуда электрического сигнала измерительных термобатарей пропорциональна количеству выделившегося тепла. Предварительно проведено исследование линейности шкалы калориметра в баллистическом режиме измерения. Для этого с помощью прецизионного электрического дозатора энергии [6] на омический нагреватель, находящийся в калориметрической ячейке, подавалась последовательная серия дозированных импульсов электрической энергии в диапазоне $5 \cdot 10^2 \div 5 \cdot 10^3$ Дж с одновременной регистрацией амплитуды сигналов измерительных термобатарей. При постоянной времени калориметрической ячейки $\tau = 215$ с и продолжительности дозированных импульсов $\tau_r = 1 \div 12$ с максимальная погрешность нелинейности шкалы калориметра $\xi_{nc} = \pm 0,15\%$.

Основная серия измерений была выполнена с использованием топливных смесей титан — углерод, запрессованных в графитовые либо стальные оболочки.

Тепловыделение при горении топливной смеси Q_1 вычислялось из уравнения теплового баланса

$$Q_{\Sigma} = Q_1 + Q_2 + Q_3, \quad (1)$$

где Q_{Σ} — регистрируемая величина тепловыделения в калориметре; Q_2 — тепловыделение запальной смеси; Q_3 — тепловыделение импульса электрической энергии, подаваемого на вольфрамовую спираль.

Тепловыделение Q_2 измерялось многократно в независимых экспериментах по сжиганию в калориметре навесок запальной смеси массой $\sim 0,2$ г, что дало среднюю величину $Q_2 = 924,6$ Дж ($\pm 10\%$). Тепловыделение Q_3 определялось в каждом эксперименте отдельно по показаниям соответствующих приборов. Полученные экспериментальные результаты представлены в таблице.

В соответствии с (1) суммарная ошибка измерений определяется соотношением

$$\xi_{\Sigma} = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3. \quad (2)$$

Из слагаемых в правой части соотношения (2) погрешность, вносимая импульсным разогревом спирали ξ_3 , не учитывалась из-за ее малости. Погрешность измерения тепловыделения при сгорании топливной смеси ξ_1 и запальной ξ_2 определяется систематической погрешностью калориметра ξ_c . Поскольку величина Q_2 в среднем в 6,5 раза меньше Q_1 , в выражении (2) можно полагать $\xi_1 + \xi_2 = \xi_c$. Величина ξ_c определяется погрешностью термопарных батарей ξ_{tb} и отклонением от линейности шкалы калориметра ξ_{nc} . Калибровка термопарных блоков прибора была проведена с помощью дозированных электрических импульсов, что определило малую величину ξ_{tb} , которой можно пренебречь. Вторая, указанная ранее составляющая $\xi_{nc} = \pm 0,15\%$. Таким образом, систематическая погрешность измерений $\xi_{\Sigma} = \pm 0,15\%$.

По данным таблицы суммарная случайная ошибка определялась как отклонение результатов каждого измерения от среднего значения. Среднеквадратичное отклонение составило 0,084 МДж/кг или примерно $\pm 2,8\%$ от средней величины, включая вклад случайной ошибки при определении Q_2 , который не превышает $\pm 0,8\%$ величины суммарной погрешности. В итоге при горении системы Ti — С было принято значение удельного тепловыделения $Q_{уд} = 3,0 \pm 0,1$ МДж/кг.

Поскольку при измерениях тепловыделения защитная среда не применялась, представляло интерес выяснение фазового состава продукта горения топливной смеси. Рентгенофазовый анализ показал присутствие единственной фазы — кубического карбида титана с параметром решетки $0,4332 \pm 0,0002$ нм. По данным химического анализа конечный продукт содержал (по массе) 18,83 % связанного и 0,47 % свободного углерода, а также 0,67 % кислорода. Отсюда можно полагать, что в результате горения в оболочке без использования защитной среды наблюдается весьма незначительное окисление образующегося карбида титана, по составу близкого к стехиометрическому. Это определило близость полученного результата к ранее опубликованным данным [3, 7], в соответствии с которыми тепловой эффект реакции горения в системе Ti — С составляет соответственно 3,04 и 3,08 МДж/кг.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-02-05658-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Шкиро В. М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций // Открытия, изобретения. 1984. № 32. (Диплом № 287).
2. Merzhanov A. G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of search and finding // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials / Eds. Z. A. Muniz and I. V. Holt. VCH Publisher, 1990. N 4.
3. Маслов В. М., Неганов А. С., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как метод определения теплот образования тугоплавких соединений // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 6. С. 73–82.
4. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Машкинов Л. Б., Васильев П. К., Батылин В. В. и др. Быстродействующий калориметр сжигания БКС-1 // ПТЭ. 1993. № 3. С. 244–245.

6. Гальперин Л. Н., Машкинов Л. Б., Лебедев А. В. и др. Дозаторы энергии для прецизионной калориметрии // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979.
7. Schick H. L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. New York; London, 1966.

*Поступила в редакцию 9/III 1995 г.,
в окончательном варианте — 31/V 1995 г.*
