

кратно превосходит яркость ее свечения на второй стадии. Очевидно, поэтому вторая стадия горения малых частиц не зарегистрирована ранее с помощью фото- и киносъемки.

Поступила в редакцию 17/VII 1980,
после доработки — 22/VII 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик и др. ФГВ, 1974, 10, 4, 548.
2. В. М. Мальцев, М. И. Мальцев, Л. Я. Кашпоров. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
3. П. В. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
4. Т. Бржустовский, И. Гласмен.— В кн.: Гетерогенное горение. М.: Мир, 1967.
5. М. Е. Деревяга, Л. И. Стесик. ФГВ, 1981, 18, 2, 64.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
7. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1978, 14, 5, 3.

ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФИДА Co_2P В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

С. В. Мучник, К. А. Лыничак, А. Н. Дубров

(Киев)

При горении системы $Co-P$ получают соединения Co_2P , CoP и CoP_3 [1], два первых могут быть получены в режиме горения, причем для синтеза стехиометрического состава Co_2P при нормальном давлении аргона необходима исходная смесь с некоторым избытком фосфора (21,5% против 20,79%) [2].

Настоящие эксперименты проводились на порошках электролитического кобальта и красного фосфора дисперсностью менее 40 мкм по методике, описанной в [3]. Диаметр прессовок составлял 20 мм, относительная плотность — 0,43, что обеспечивало адиабатический режим горения. Внешний вид образцов после реакции показан на рис. 1. Горение проходило в автоколебательном режиме, о чем свидетельствует расслоение образцов. По данным рентгенофазового анализа, сосуществующими фазами являлись только Co и Co_2P .

Характерная особенность горения составов с массовым содержанием фосфора 15—19% — удлинение и некоторое расширение образцов. Это потребовало пересчета значений скорости горения для учета изменения размеров, аналогично тому, как это сделано в [4] при оценке реальной скорости горения в системе $Ti-V$. На рис. 2 приведены полученные значения массовых скоростей и температур горения в исследуемой области, совмещенные с участком диаграммы состояния системы $Co-P$ [5]. Каждая точка получена при обработке методом наименьших квадратов результатов 5—8 опытов.

С помощью приближенной методики [6] и термодинамических данных для Co_2P [7] после расчета теплоты плавления (исходя из близости энтропий плавления изоструктурных Co_2P и Co_2Si [8], в соответствии с [9]), которая составила 65 кДж/моль, найдено, что адиабатическая температура горения при образовании Co_2P должна быть несколько больше или

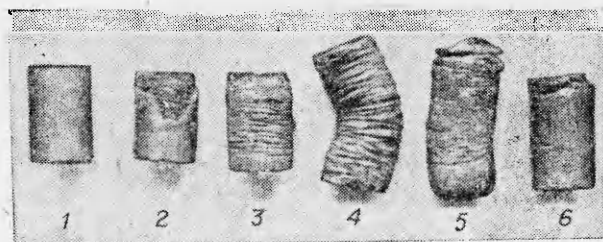


Рис. 1. Внешний вид образцов системы $Co-P$ после горения.

Массовая доля связанного фосфора, %: 1 — 11, 2 — 14, 3 — 15, 4 — 16, 5 — 18, 6 — 21.

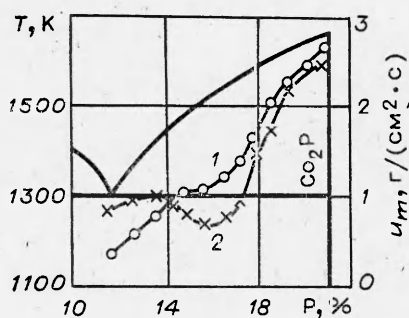


Рис. 2. Зависимость температуры горения (1) и массовой скорости горения (2) образцов $\text{Co}-\text{P}$ от состава, совмещенная с диаграммой состояния $\text{Co}-\text{P}$.

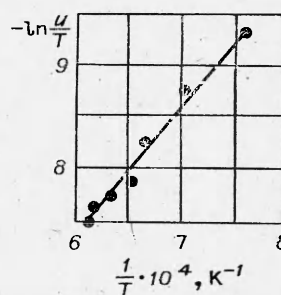


Рис. 3. Зависимость $-\ln(u/T)$ от $1/T$ для образования в режиме горения фосфида Co_2P ; инертный разбавитель — конечный продукт (Co_2P).

равна температуре плавления (1660 К). Это соответствует данным эксперимента. Рассмотрение излома образцов в растровом электронном микроскопе подтвердило факт образования жидкой фазы при горении образцов.

Снижение скорости и температуры горения при увеличении содержания кобальта в смесях объясняется, естественно, действием Co в качестве разбавителя. Однако ход кривых (см. рис. 2) свидетельствует, что Co нельзя рассматривать как инертный разбавитель, поглощающий часть тепла реакции образования Co_2P . Кривая температура горения — состав имеет изотермический участок при температуре, близкой к эвтектической, что указывает на плавление эвтектического состава. В этой же концентрационной области ($> 14\%$ фосфора) наблюдается и удлинение образцов. Это обстоятельство связано, возможно, с тем, что образование достаточно большого количества жидкой фазы эвтектического состава препятствует свободному прохождению газообразного фосфора сквозь поры. В работе [4] удлинение образцов связано с десорбцией газов, в рассматриваемом же случае за это ответствен фосфор, полное испарение которого происходит, как показано в [3], в зоне прогрева. По-видимому, натяжение, создаваемое жидкой фазой, достаточно велико, чтобы создать условия для транспорта материала под давлением газообразного фосфора.

Характерно, что на термограммах, отображающих сигнал термопары, при прохождении волны горения, для составов с $18-22\%$ P зафиксированы изотермические участки, соответствующие температурам, близким к эвтектической (1300 К), что подтверждает факт образования эвтектики при горении в системе $\text{Co}-\text{P}$.

Установлено, что при содержании фосфора менее 14% продукт состоит из частиц, наследующих форму и размеры частиц исходного Co , однако оплавленных, что свидетельствует об образовании жидкой фазы и в этом случае.

При разбавлении смеси $\text{Co}-\text{P}$ конечным продуктом (Co_2P) наблюдалось снижение скорости и температуры горения, не сопровождаемое аномалиями, как при разбавлении кобальтом. Как известно [10], при горении безгазовых составов зависимости $u = f(T)$ могут быть спрямлены в координатах $-\ln(u/T)$, $1/T$. На рис. 3 приведена подобная прямая, построенная по значениям линейной скорости и температуры горения разбавленной смеси $\text{Co}-\text{P}$. Энергия активации процесса составляет для данного случая 205 кДж/моль . Можно допустить, что, хотя горение в системе $\text{Co}-\text{P}$ и, возможно, в других фосфидных системах не является безгазовым (испарение фосфора), механизм горения в кинетическом аспекте близок к таковому для безгазовых систем. Расчеты критерия устойчивости процесса [11] дал значение $0,467$, что подтверждает протекание процесса горения в автоколебательном режиме.

Таким образом, показано, что образование фосфида Co_2P и составов $\text{Co}-\text{Co}_2\text{P}$ в режиме горения происходит с участием жидкой фазы эвтек-

тического состава. Горение протекает в автоколебательном режиме. Температура образования Co_2P близка к температуре его плавления, энергия активации процесса составляет 205 кДж/моль.

Поступила в редакцию 21/IV 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, Л. Л. Верейкина. Фосфиды. Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
2. С. В. Мучник, В. Б. Черногоренко и др. Неорган. материалы, 1979, 15, 608.
3. С. В. Мучник, В. Б. Черногоренко и др.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 2. Черноголовка, 1981.
4. А. Г. Мержанов. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Препринт. Черноголовка, 1978.
5. S. Zetzlitzny, J. Scherelew. Z. anorg. Chem., 1909, 63, 245.
6. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Препринт. Черноголовка, 1975.
7. С. Е. Myers. High Temp. Sci., 1976, 6, 309.
8. Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь. Силициды. М.: Металлургия, 1979.
9. У. Д. Верятин, В. П. Маширев и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М.: Атомиздат, 1965.
10. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4, 24.
11. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1973, 9, 5, 613.

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ ЗАЖИГАНИЯ НА ГОРЕНИЕ ТОПЛИВА

И. Г. Ассовский, З. Г. Закиров, О. И. Лейпунский
(Москва)

Вопрос о влиянии условий зажигания на дальнейшее распространение волны горения представляет большой интерес для теории нестационарного горения топлива. Однако он исследован лишь для горючего газа [1] и безгазовых систем [2, 3], когда горение не сопровождается фазовым переходом вещества и соответствующим изменением кинетики химической реакции. В применении к газифицирующимся системам задача анализировалась в работе [4]. Считалось, что зажигание наступает, когда поверхность топлива нагреется до температуры поверхности конденсированной фазы при горении. Упрощенное представление стадии воспламенения позволило рассмотреть весь процесс в рамках одной модели Я. Б. Зельдовича для нестационарного горения пороха с постоянной температурой поверхности.

В данной работе предлагается формулировка задачи с учетом тепловыделения реакции разложения топлива в процессе нагрева и отличия кинетики термического разложения от кинетики реакции при горении. Распространение волны горения рассматривается в рамках феноменологической модели нестационарного горения, учитывающей изменение температуры поверхности топлива. Исследование процесса проводится численным решением задачи на примере воспламенения топлива потоком горячего газа при постоянном давлении.

В предположениях, принятых в тепловой теории зажигания [5], изменение температуры $T(x, t)$ топлива описывается уравнением теплопроводности с реакцией нулевого порядка

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho Q_1 k_{01} \exp(-E_1/RT), \quad x, t \geq 0. \quad (1)$$

Здесь ρ , c , λ — соответственно плотность, теплоемкость и теплопроводность топлива, постоянные по величине; Q_1 , k_{01} , E_1 — удельная теплота, предэкспонент и энергия активации реакции термического разложения; R — газовая постоянная.

Будем считать характерные размеры образца топлива много большими глубины прогрева при зажигании, поэтому

$$T(x \rightarrow \infty, t) = T_0 = T(x, 0), \quad (2)$$