

## О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПРИ НАЛИЧИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В. В. Евстигнеев, С. В. Краснощёков, В. Ю. Филимонов

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656099 Барнаул

В рамках модели квазистационарного фронта плавления исследовались критические условия воспламенения одиночной частицы, взаимодействующей с плавящейся средой с образованием интерметаллического соединения на ее поверхности. Для линейного и параболического законов торможения на диаграмме критических параметров выделены три характерные области, трансформирующиеся с изменением критерия Био. Показано, что при малых значениях этого критерия условия саморазогрева частицы идентичны условиям воспламенения в среде с постоянной температурой. При значениях критерия Био больше единицы на критические условия существенное влияние оказывают параметры, определяющие кинетику плавления. Особенности саморазогрева одиночной частицы могут определять качественный характер саморазогрева гетерогенной системы в целом.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в ряде работ (см., например, [1]) подчеркивалось, что процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме теплового взрыва обладает определенными преимуществами по сравнению с фронтальным режимом синтеза. Вместе с тем закономерности макрокинетики разогрева гетерогенных конденсированных систем в режиме теплового взрыва изучены недостаточно полно, при этом, как правило, исследовались кинетика фазообразования и состав конечного продукта [1, 2]. Однако тепловые режимы синтеза при наличии фазовых превращений обладают рядом специфических особенностей по сравнению с хорошо изученным процессом разогрева в газовзвесах, основой теплового взаимодействия в котором является коллективный эффект. Наиболее существенным отличием гетерогенных конденсированных систем от газовзвесей является сильная зависимость кинетики разогрева и свойств продукта от структурных характеристик исходной шихты, а также наличие фазового превращения в процессе синтеза. В связи с этим возникает необходимость исследовать влияние теплоотвода на фазовый переход в процессе взаимодействия реагентов в порошковой системе. Наиболее специфична в этом отношении ситуация, когда частицы легкоплавкого компонента образуют связную совокупность. Последнее возможно либо в случае, когда объем легко-

плавкого компонента значительно превосходит объем тугоплавкого, либо в случае, когда размер легкоплавких частиц значительно меньше размера тугоплавких [3]. Здесь контакт тугоплавких частиц маловероятен, следовательно, на начальном этапе разогрева весь теплоотвод будет сосредоточен внутри системы и вплоть до заполнения ячейки расплавом каждая частица системы будет разогреваться индивидуально, поскольку граница фронта плавления имеет фиксированную температуру и тепловой контакт между ячейками отсутствует. Тем самым закономерности кинетики разогрева отдельной частицы представляют определенный интерес. По-видимому, следует ожидать существования двух характерных режимов синтеза. Если критические условия по индивидуальному разогреву выполняются для большей части частиц (частицы отличаются как по размеру, так и по качеству теплового контакта со средой), реагирование будет происходить по механизму очагового воспламенения, характеризующегося существенным разогревом ячеек еще до конца плавления системы. В случае слабых разогревов произойдет медленное слияние ячеек плавления и система перейдет к коллективному разогреву с теплоотводом в стенки реактора — тепловой взрыв.

Цель настоящей работы — исследование критических условий самовоспламенения одиночной частицы тугоплавкого компонента, находящегося в контакте с реагирующей с ней

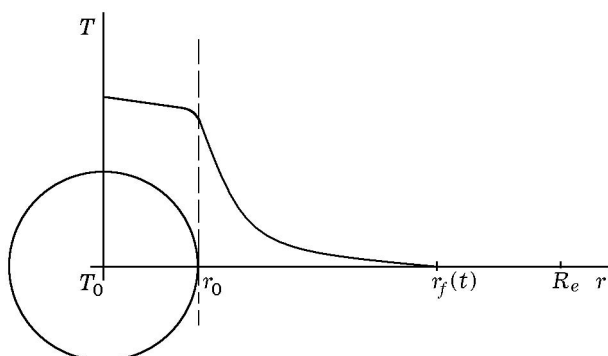


Рис. 1. Квазистационарный профиль температуры в окрестности одиночной частицы в процессе реакции и плавления:

$T_0$  — температура плавления легкоплавкого компонента,  $r_0$  — радиус частицы,  $r_f(t)$  — радиус фронта плавления,  $R_e$  — радиус ячейки плавления

пористой легкоплавкой средой, при этом ставилась задача получения зависимости кинетических параметров реакции от теплофизических характеристик расплава на диаграмме критических параметров. Рассматривались случаи линейного и параболического законов торможения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

В работе анализируется этап взаимодействия, характеризуемый индивидуальным разогревом частиц в квазистационарном приближении фронта плавления. При этом вводятся следующие предположения:

- частицы тугоплавкого компонента имеют сферическую форму;
- профиль температуры в окрестности реагирующей частицы квазистационарный (обоснование последнего приведено в [4]);
- массообмен между конденсированной и газовой фазами отсутствует (безгазовое горение);
- температуры конденсированной и газовой фаз одинаковы;
- выгорание компонентов за предвоспламенительный период мало.

На рис. 1 схематически изображено распределение температуры в окрестности одиночной частицы тугоплавкого компонента.

Система исходных уравнений (в предположении  $\beta = RT_0/E \ll 1$ ) в безразмерной форме имеет вид

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{\exp \Theta}{z^\nu} - \Omega \text{Bi} \frac{1+x}{1+x(1+\text{Bi})} \Theta, \quad (1)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \gamma \frac{\exp \Theta}{z^\nu},$$

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\delta}{(1-P)} \frac{\text{Bi}\Theta}{(1+x)[1+x(1+\text{Bi})]},$$

$$\tau = 0, \quad \Theta = 0, \quad x = 0, \quad z = z_0,$$

где

$$\Theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0),$$

$$\tau = \frac{3\rho_p k_0 Q E}{c_s \rho_s r_0^{\nu+1} RT_0^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)t,$$

$$\gamma = \frac{c_s \rho_s RT_0^2}{3\rho_p Q E}, \quad \Omega = \frac{\lambda r_0^{\nu-1} RT_0^2}{\rho_p k_0 Q E} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right),$$

$$z = \frac{h}{r_0}, \quad \delta = \frac{c_s r_0^{\nu-1} \lambda}{3L \rho_l k_0 Q \rho_p} \left(\frac{RT_0^2}{E}\right)^2 \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right);$$

индекс  $l$  относится к легкоплавкому компоненту,  $s$  — к тугоплавкому,  $p$  — к продукту. Здесь  $\rho$  — плотность,  $T_0$  — температура плавления легкоплавкого компонента,  $r_0$  — радиус тугоплавкой частицы,  $c$  — удельная теплоемкость,  $x = (y - r_0)/r_0$  — глубина плавления,  $y$  — радиус фронта плавления,  $h$  — толщина пленки продукта,  $\lambda$  — теплопроводность жидкой фазы,  $P$  — пористость,  $L$  — удельная теплота плавления,  $Q$  — удельный тепловой эффект на единицу массы продукта,  $E$  — энергия активации,  $\text{Bi} = \alpha r_0/\lambda$  — критерий Био,  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи.

Последнее уравнение системы (1) получено в результате решения задачи о движении сферического фронта плавления в квазистационарном приближении [1].

Число уравнений системы (1) после некоторых преобразований можно свести к двум, исключив  $z$ :

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \frac{\exp \Theta}{\left\{z_0 + \gamma\Theta + \frac{\Omega\gamma}{3\delta_{eff}}[(1+x)^3 - 1]\right\}^\nu} - \Omega \text{Bi} \frac{1+x}{1+x(1+\text{Bi})} \Theta, \quad (2)$$

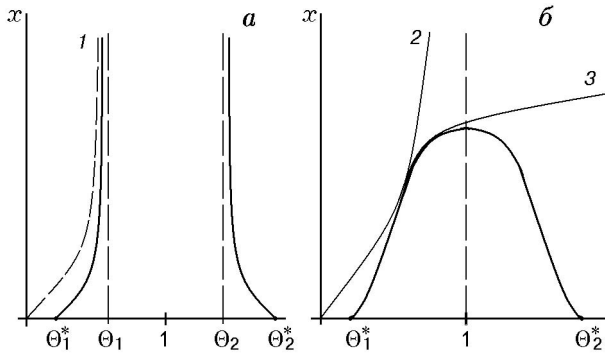


Рис. 2. Изоклина  $d\Theta/d\tau = 0$ :  
 а —  $(1 + \text{Bi})/\Omega_{eff} < 1/e$ , б —  $(1 + \text{Bi})/\Omega_{eff} > 1/e$ ;  
 1 — ход фазовой траектории, 2, 3 — фазовые траектории в околосредной области,  $\Theta_1^*$ ,  $\Theta_2^*$  — корни уравнения  $\Omega_{eff} = (\exp \Theta)/\Theta$

$$\frac{dx}{d\tau} = \delta_{eff} \frac{\text{Bi}\Theta}{(1+x)[1+x(1+\text{Bi})]},$$

где  $\delta_{eff} = \delta/(1 - P)$ . Для анализа устойчивости (2) применим метод изоклин  $d\Theta/d\tau = 0$  (демаркационная кривая) [5]. Вначале рассмотрим линейный закон торможения ( $\nu = 0$ ). Из (1) следует, что при  $\text{Bi} \ll 1$  решение задачи классическое [6] и  $\Omega \text{Bi} = e$ ,  $\Theta = 1$  — критические условия для одиночной частицы при постоянной температуре среды. При конечных значениях  $\text{Bi}$  значение эффективного коэффициента теплоотдачи (функции, стоящей множителем перед  $\Theta$  в первом уравнении) меньше, чем  $\Omega \text{Bi}$ , т. е. наличие плавящейся среды смягчает условия воспламенения. Из уравнения изоклины  $d\Theta/d\tau = 0$  получим

$$x = \frac{\Omega_{eff}\Theta \exp(-\Theta) - 1}{1 + \text{Bi} - \Omega_{eff}\Theta \exp(-\Theta)}, \quad (3)$$

где  $\Omega_{eff} = \Omega \text{Bi}$ . Заметим, что условие  $\Omega_{eff} < (\exp \Theta)/\Theta$ , или  $\Omega_{eff} < e$ , является тривиальным и его выполнение гарантирует воспламенение одиночной частицы («отрыв»). В случае  $\Omega > e$  возможны две ситуации: уравнение  $(1 + \text{Bi})/\Omega_{eff} = \Theta \exp(-\Theta)$  а) имеет два корня  $\Theta_1, \Theta_2$  ( $(1 + \text{Bi})/\Omega_{eff} < 1/e$ ) и б) не имеет корней ( $(1 + \text{Bi})/\Omega_{eff} > 1/e$ ). Обе ситуации изображены на рис. 2.

В обоих случаях фазовая траектория не пересекает изоклину. В случае а траектория асимптотически сближается с изоклиной экстремумов. В случае б ( $\Theta = 1$ ) критическая асимптота соответствует условию

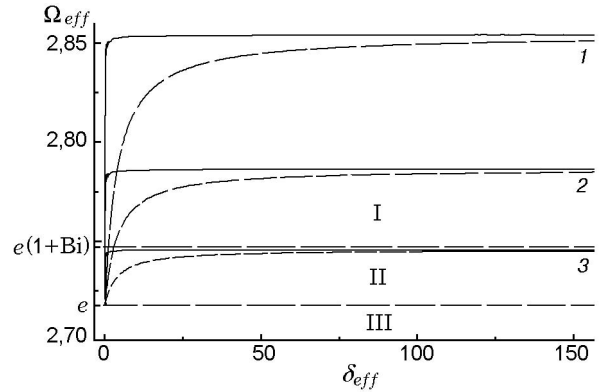


Рис. 3. Зависимость  $\Omega_{eff}(\delta_{eff})$  для критических условий:

штриховые линии — расчет по (6), сплошные — численный анализ; 1 —  $\text{Bi} = 0,05$ , 2 —  $\text{Bi} = 0,025$ , 3 —  $\text{Bi} = 0,01$ ; для кривой 3 область I — подкритическая область (слияние), II — режим разогрева с плавлением, III — режим «отрыва»

$(1 + \text{Bi})/\Omega_{eff} = 1/e$ . Особый интерес представляет анализ областей устойчивости на параметрической плоскости  $\Omega - \delta$ . Для этого получим приближенный вид фазовой траектории  $x(\Theta)$  исходя из естественного условия  $\text{Bi} \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow 0$  (отсутствие теплового контакта частица — расплав). Представим  $x(\Theta)$  в виде формального разложения при малых значениях  $\text{Bi}$ :

$$x = \text{Bi}x_1 + \text{Bi}^2x_2 + \dots \quad (4)$$

Подставив (4) в уравнение фазовой траектории,  $dx/d\Theta$ , после несложных преобразований в первом приближении получим

$$x = \text{Bi}\delta(1 - \exp(-\Theta)(1 + \Theta)). \quad (5)$$

Подставив (5) в (3), выразив  $\Omega_{eff}$  через  $\delta$  и положив  $\Theta = \Theta_{cr} = 1$ , найдем

$$\Omega_{eff} = \frac{e^2 + (e - 2)\delta_{eff}(1 + \text{Bi})e}{e + \delta_{eff}(e - 2)}. \quad (6)$$

Зависимость (6) при разных значениях  $\text{Bi}$  изображена на рис. 3 штриховыми кривыми.

Перейдем к выяснению влияния кинетического торможения на критические условия,  $\nu = 1$ . Результаты численного анализа позволяют утверждать, что выполнение критических условий определяется исчезновением максимума на фазовой траектории и переходом к монотонной зависимости  $x(\Theta)$ , что изображено на рис. 4. На рис. 5 представлены результаты численного расчета диаграммы критических параметров  $\gamma\Omega_{eff} = f(\gamma\delta_{eff})$ . Диаграмма качественно такая же, как и при линейном

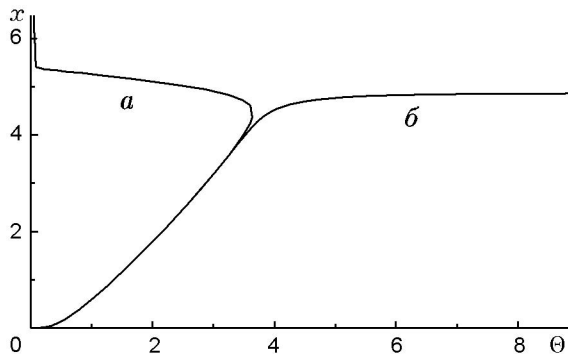


Рис. 4. Поведение фазовой траектории в околокритической области параметров  $Bi = 1$ ,  $\gamma = 0,1$ ,  $\delta_{eff} = 50$ :  
 $a - \Omega = 11,753$ ,  $b - \Omega = 11,754$

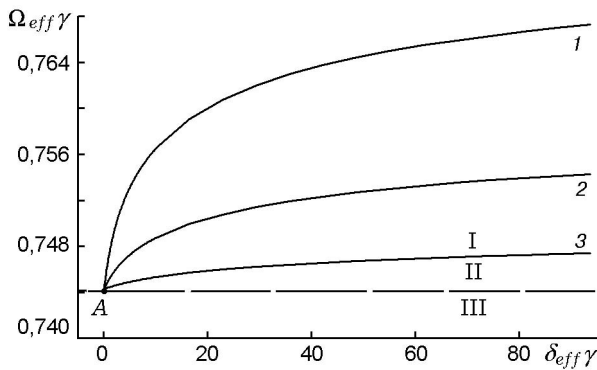


Рис. 5. Диаграмма критических параметров:  
 при  $\gamma = 0,1$  1 —  $Bi = 0,05$ , 2 —  $Bi = 0,025$ , 3 —  $Bi = 0,01$ ; I — подкритическая область, II — режим разогрева с плавлением, III — режим «отрыва»

законе торможения, но в данном случае необходимо учитывать влияние параметра  $\gamma$ , характеризующего торможение слоем продукта реакции. Точка  $A$  соответствует критическому условию, полученному в задаче [7] для одиночной частицы, окисляющейся по параболическому закону.

Далее соображениям, высказанным во введении, легко дать наглядную интерпретацию. Как уже указывалось, в реальной гетерогенной системе существует разброс как по размерам частиц, так и по качеству теплового контакта с плавящейся средой. Следовательно состояние системы будет характеризоваться не точкой на плоскости  $\Omega - \delta$  (идеализированная система одинаковых частиц), а некоторым диапазоном значений параметра  $\Omega$  (рис. 6). При этом возможны три характерные ситуации. В случае 1 все частицы находятся в надкритиче-

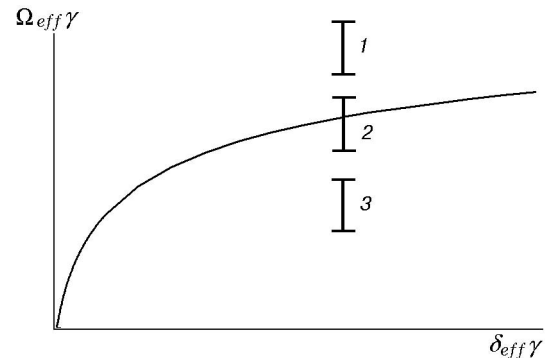


Рис. 6. Интервал изменений параметра  $\Omega_{eff} \gamma$  реальной гетерогенной системы для трех характерных случаев:  
 1 — надкритическая область, 2 — смешанная область, 3 — подкритическая область

ской области и наиболее вероятным механизмом теплового взаимодействия являются коллективный разогрев и тепловой взрыв. В случае 2 некоторые частицы находятся в надкритической области, некоторые — в подкритической. Здесь наиболее вероятен механизм очагового воспламенения. В случае 3 происходит образование множества локальных очагов.

## ВЫВОДЫ

Критерий воспламенения частицы, находящейся в контакте с плавящейся средой, существенно зависит от качества теплового контакта частица — расплав, т. е. от критерия Био. Если  $Bi \ll 1$ , критические условия самовоспламенения мало отличаются от условий воспламенения одиночной частицы в среде с постоянной температурой. При их выполнении реализуется режим «отрыва». При  $Bi > 1$  критические условия соответствуют саморазогреву с плавлением (при разогреве частицы «тянут» за собой расплав). Если критические условия не выполнены, реализуется режим слияния, когда тепло реакции, выделившееся на поверхности частицы, полностью расходуется на плавление и разогрев невелик. В рассмотренной задаче варьируемыми (внешними) параметрами являются размер частицы и пористость для заданной бинарной системы. С изменением последних появляется возможность перехода из надкритической области в подкритическую и наоборот.

Проведенное в данной работе исследование механизма саморазогрева одиночной частицы

может быть полезно для понимания механизмов коллективного саморазогрева в реальных гетерогенных системах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминидов никеля  $Ni_3Al$  в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 68–76.
2. **Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М.** Моделирование безгазового горения с фазовыми превращениями // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 2. С. 63–73.
3. **Кирдяшкин А. И., Лепаква О. К., Максимов Ю. М., Пак А. Т.** Структурные превращения компонентов порошковой смеси в волне безгазового горения // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 6. С. 67–72.
4. **Некрасов Е. А., Тимохин А. М., Пак А. Т.** К теории безгазового горения с фазовыми превращениями // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 5. С. 79–85.
5. **Бабушок В. И., Гольдштейн В. М., Романов А. С., Бабкин В. С.** Тепловое воспламенение в инертной пористой среде // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 4. С. 3–10.
6. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплотеплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
7. **Розенбанд В. И., Черненко Е. Ф.** Расчет нижнего концентрационного предела самовоспламенения газозвеси и слоя порошка металла // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 3. С. 9–17.

*Поступила в редакцию 14/IV 2000 г.,  
в окончательном варианте — 25/I 2001 г.*