

литель наступит равновесие между скоростями образования и окисления осколков топлива. Дальнейшее увеличение  $\alpha$  может привести к тому, что скорость образования углеводородов будет ниже скорости их окисления.

Таким образом, общий процесс ионообразования, по-видимому, будет лимитироваться двумя направлениями течения реакций: с одной стороны, скоростью образования и расходования простейших углеводородов типа  $H_nC^+$  и  $H_nC_2^+$  и образования и расходования ионов типа  $H_nO^+$ ,  $HO_2^+$  и  $H_nCO^+$  — с другой. Представляется, что из этих конкурирующих направлений течения реакций лимитирующей будет вторая. Тогда, согласно предложенной модели, первичным ионом является в первой цепи ион, образованный из углеводорода (исходная цепь) и иона кислорода, ведущего реакцию к конечным продуктам, который определяет общую скорость ионных процессов.

Подтверждением этого предположения может служить наличие по радиусу пламени двух экстремумов на кривых относительных объемных скоростей тепловыделений (во фронте горения и на периферии) при  $\alpha = 0,6$  и  $1,0$  (рис. 4).

*Поступила в редакцию 11/X 1982,  
после доработки — 15/XII 1982*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. С. Фялков, Н. Д. Щербаков, В. Т. Плицын. ФГВ, 1978, 14, 3.
2. Б. С. Фялков, Н. Д. Щербаков. ЖФХ, 1980, 10.
3. В. Н. Ботова, Н. Д. Щербакова, Б. С. Фялков. ФГВ, 1980, 16, 3.
4. А. Б. Фялков, В. К. Муравлев, Б. С. Фялков. ФГВ, 1981, 17, 2.
5. Т. М. Шпильман, Б. С. Фялков. — В кн.: Люминесценция и теплофизика. Караганда, 1980.
6. Э. Г. Миронов, С. В. Стариков, Б. С. Фялков и др. Тез. семинара по электрофизике горения. Караганда, 1980.
7. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
8. А. Гейдон. Спектроскопия пламени. М.: ИЛ, 1959.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ С ФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

*В. К. Смоляков, Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов  
(Томск)*

Существующая теория безгазового горения с фазовыми переходами [1, 2], определяя качественные закономерности распространения фронта реакции, справедлива для одностадийного процесса. Реальные системы, как правило, характеризуются многостадийностью превращения вещества. Развитие количественного подхода к описанию безгазового горения [3, 4] требует построения моделей фазовых переходов, отражающих специфику заданной конкретной системы. Настоящая работа посвящена формулировке указанных моделей на примере системы Ti—В с типичными для безгазового горения фазовыми переходами.

Несмотря на обилие экспериментальных результатов, механизм взаимодействия титана с бором в зоне реакции окончательно не выяснен. В этом смысле построение соответствующей эксперименту математической модели процесса можно рассматривать как один из путей дальнейшего развития представлений о горении системы Ti—В.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается задача о стационарном распространении волны горения в диффузионном приближении [3]. Основная трудность описания диффузионных процессов в системе Ti—B связана с отсутствием полной диаграммы состояния. Используемая в расчетах диаграмма представлена на рис. 1. По сравнению с известной из [5] на ней предположительно изображена область, богатая бором, и отсутствует фаза Ti<sub>2</sub>B. Согласно [6], существование этой фазы не подтверждено в работах, более поздних, чем цитируемые в [5]<sup>1</sup>.

Соответствующая принятой диаграмме состояния диффузионная задача в отдельной плоской ячейке волны горения состоит из уравнений диффузии бора в фазах TiB<sub>2</sub>, TiB в жидких растворах на основе титана и бора

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = D_1(T) \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}, \quad T_0 \leq T < T_{\text{п}}, \quad (1)$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = D_2(T) \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}, \quad T_0 \leq T < T_{\text{р}}, \quad (2)$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = D_3(T) \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}, \quad T_{\text{э}} < T, \quad (3)$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} = D_4(T) \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}, \quad T_{\text{в}} < T \quad (4)$$

с начальными и граничными условиями

$$x = 0: r_1 = r_2 = r_3 = r_0 = c_0 R_0, \quad T = T_0,$$

$$x > 0: (1 - c_1) u \frac{dr_1}{dx} = D_1 \frac{\partial c(r_1 + 0, x)}{\partial r}, \quad r = r_1: c = c_1, \quad T < T_{\text{в}}; \quad (5)$$

$$(c_2 - c_3) u \frac{dr_2}{dx} = -D_1 \frac{\partial c(r_2 - 0, x)}{\partial r} + D_2 \frac{\partial c(r_2 + 0, x)}{\partial r}, \quad (6)$$

$$r = r_2 + 0: c = c_3, \quad r = r_2 - 0: c = c_2, \quad T < T_{\text{р}};$$

$$c_4 u \frac{dr_3}{dx} = -D_2 \frac{\partial c(r_3 - 0, x)}{\partial r}, \quad r = r_3 - 0: c = c_4, \quad T < T_{\text{э}}; \quad (7)$$

$$(c_4 - c_{\text{р1}}) u \frac{dr_3}{dx} = D_3 \frac{\partial c(r_3 + 0, x)}{\partial r} - D_2 \frac{\partial c(r_3 - 0, x)}{\partial r}, \quad (8)$$

$$r = r_3 - 0: c = c_4, \quad r = r_3 + 0: c = c_{\text{р1}}, \quad T_{\text{э}} < T < T_{\text{п}};$$

$$c_{\text{р0}} u \frac{dr_4}{dx} = -D_3 \frac{\partial c(r_4 - 0, x)}{\partial r}, \quad r = r_4 - 0: c = c_{\text{р0}}, \quad T_{\text{э}} < T < T_{\text{м}}; \quad (9)$$

$$(c_{\text{р2}} - c_1) u \frac{dr_1}{dx} = -D_4 \frac{\partial c(r_1 - 0, x)}{\partial r} + D_1 \frac{\partial c(r_1 + 0, x)}{\partial r}, \quad (10)$$

$$r = r_1 - 0: c = c_{\text{р2}}, \quad r = r_1 + 0: c = c_1, \quad T > T_{\text{в}};$$

$$\frac{\partial c(0, x)}{\partial r} = 0, \quad T \geq T_{\text{в}}, \quad \frac{\partial c(R_0, x)}{\partial r} = 0, \quad T > T_{\text{м}}; \quad (11)$$

$$(c_2 - c_{\text{р1}}) u \frac{dr_2}{dx} = D_1 \frac{\partial c(r_2 - 0, x)}{\partial r} - D_3 \frac{\partial c(r_2 + 0, x)}{\partial r}, \quad (12)$$

$$r_2 = r_3, \quad r = r_2 - 0: c = c_2, \quad r = r_2 + 0: c = c_{\text{р1}}, \quad T > T_{\text{р}}.$$

В пренебрежении теплотой образования жидкого раствора на основе бора скорость тепловыделения в отдельной ячейке

<sup>1</sup> Фаза Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, следы которой обнаружены в продуктах горения составов Ti + αB (1 < α < 2) [7], в силу отсутствия термодинамических и кинетических данных в расчетах не учитывалась.

$$\Phi = \begin{cases} \rho_B u \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^2 Q_i J_i, & T < T_3, \\ \rho_B u \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^3 Q_i J_i, & T_3 \leq T \leq T_p, \\ \rho_B u Q_1 \frac{d}{dx} J_1 + \rho_B u Q_3 \frac{d}{dx} J_3, & T_p < T \end{cases} \quad (13)$$

определяется изменением содержания бора  $J_i = \int_{r_i}^{r_{i+1}} c dr$  в фазах  $TiB_2$  ( $i=1$ ),  $TiB$  ( $i=2$ ) и жидком растворе на основе титана ( $i=3$ ).

Стационарное распространение волны горения в рассматриваемой системе описывается уравнением теплопроводности по всей совокупности ячеек

$$a_T \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} + \frac{N\Phi}{c_V} = 0 \quad (14)$$

с граничными условиями

$$x=0: T=T_*, \quad \frac{dT}{dx} = (T_* - T_0) \frac{u}{a_T}; \quad x=\infty: T=T_r.$$

Здесь и ранее использованы следующие обозначения:  $x, r$  — координаты вдоль горящего образца и в отдельной ячейке ( $r \ll x$ );  $T_0, T_B, T_M, T_p, T_n$  — температуры плавления эвтектики, бора, титана, распада  $TiB$  и

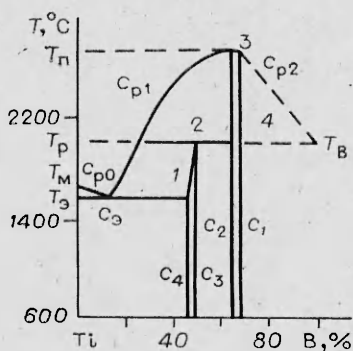


Рис. 1. Фазовая диаграмма.

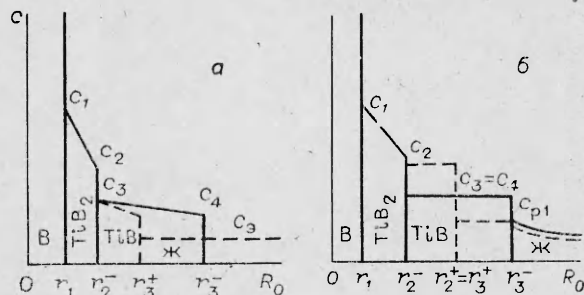


Рис. 2. Схематическое распределение концентрации бора и положение границ раздела фаз в ячейке при фазовом переходе в режиме Стефана.

а) образование эвтектики; б) распад моноборида.

плавления  $TiB_2$ ;  $T_0, T, T_r$  — начальная, текущая, конечная температуры;  $T_*$  — условная температура начала реакции;  $Q_i$  — теплоты образования фаз, отнесенные к единице массы неметалла;  $r_i$  — координаты границ раздела фаз в ячейке (рис. 2);  $a_T$  — температуропроводность;  $c_V$  — теплоемкость;  $N = 1/R_0$  — число ячеек в единице объема;  $u$  — скорость горения;  $E_i, D_{i0}, D_i = D_{i0} \exp(-E_i/RT)$  — энергии активации, предэкспоненты и коэффициенты диффузии в фазах;  $c_i, c_{p0}, c_{p1}, c_{p2}, c$  — эффективные граничные (см. рис. 1) и текущая концентрация бора в газах, учитывающие стефановский поток [8]. Относительные доли связанного бора в фазах (глубины превращения)  $\eta_i = J_i/c_0$ .

Линии фазовой диаграммы аппроксимировались прямыми:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,47, \quad c_2 = 0,45, \quad c_3 = 0,303, \quad c_4 = 0,3, \quad T \leq T_3, \\ c_4 &= 0,3 + (c_3 - 0,3)(T - T_3)/(T_p - T_3), \quad T_3 \leq T \leq T_p, \\ c_{p0} &= c_3 [1 - (T - T_3)/(T_m - T_3)], \quad T_3 \leq T \leq T_m, \\ c_{p1} &= c_3 + (0,31 - c_3)(T - T_3)/(2870 - T_3), \quad T_3 \leq T \leq 2870 \text{ K}, \\ c_{p1} &= 0,31 + 0,14(T - 2870)/(T_n - 2870), \quad 2870 \text{ K} \leq T \leq T_n, \end{aligned} \quad (15)$$

$$c_{p2} = 1 - (1 - c_1)(T - T_B)/(T_n - T_B), \quad T_n \geq T \geq T_B,$$

где  $c_1 = 0,07$  — концентрация эвтектики.

Диффузионная задача справедлива во всем интервале взаимодействия, исключая особые точки диаграммы состояния, что показано соответствующими неравенствами. В этих точках распределение концентрации в фазах, претерпевающих переход, отсутствует. Согласно [2], фазовый переход в волне горения вызывает скачок теплового потока  $q$  и протекает в режимах Стефана или химического превращения. В первом случае переход осуществляется мгновенно за счет тепла, поступающего из высокотемпературных участков зоны горения. Во втором превращение контролируется скоростью тепловыделения при температуре превращения  $T_\phi$ , в результате чего на профиле температуры появляется изотермический участок. Этот режим относится к категории элементарных моделей горения второго рода (ЭМГ-2) [1]. Величина скачка теплового потока  $\Delta q$  в режиме Стефана определяется общим количеством вещества, претерпевающим переход, а в режиме ЭМГ-2 — той долей, которая превращается за счет теплового потока от конечных продуктов реакции. Задача моделирования фазового перехода — вывод уравнений для определения положения границ раздела фаз, претерпевающих переход, и величины скачка теплового потока  $\Delta q$  в обоих режимах.

В общем случае  $\Delta q$  определяется изменением количества всех фаз и имеет в режиме Стефана следующий вид:

$$\Delta q_c = -u \frac{\rho_B}{R_0} \sum_i Q_i (J_i^+ - J_i^-), \quad (16)$$

а в режиме химического превращения —

$$\Delta q_x = -u \frac{\rho_B}{R_0} \sum_i Q_i (J_i^+ - J_i^*). \quad (17)$$

Индексы  $-$ ,  $*$ ,  $+$  соответствуют значениям до перехода, в результате перехода от тепла химических реакций при  $T_\phi$  и после него. По смыслу режимов  $\Delta q_x < \Delta q_c$ . В пределе при  $T_r = T_\phi$   $\Delta q = 0$ . В этом случае распространение фронта реакции отвечает различным типам ЭМГ-2 [1] и может закончиться формированием многофазного продукта.

Обратимся теперь к выводу уравнений для расчета положения границ раздела превращающихся фаз. Применительно к рассматриваемой системе такие соотношения вводятся для границ  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$ , определяемых при  $T \neq T_\phi$  из (6)–(9), (12). Так как конкретный механизм фазового перехода неизвестен, в дальнейшем используется феноменологический подход, основанный на законах сохранения массы и энергии.

Образование эвтектики происходит посредством контактного плавления пары  $\beta = \text{Ti} + \text{TiB} \rightarrow \text{ж}$  (см. рис. 1). Этот процесс можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию, продуктом которой является насыщенная жидкость состава  $c_3$ . Возможность изменения количества фазы  $\text{TiB}_2$  во время контактного плавления зависит от режима фазового перехода. В режиме Стефана переход осуществляется мгновенно и не приводит к изменению доли  $\text{TiB}_2$  ( $J_1^+ = J_1^-$ ). Согласно (16),  $\Delta q_c$  определяется изменением содержания бора в монобориде

$$J_2^+ - J_2^- = \int_{r_2^-}^{r_3^+} cdr - \int_{r_2^-}^{r_3^-} cdr$$

и количеством образовавшейся эвтектики

$$J_3^+ = \int_{r_3^+}^{r_4^+} cdr, \quad J_3^- = 0,$$

зависящим от количества имеющегося титана и  $\text{TiB}$  ( $J_2^-$ ) при  $T =$

$= T_3 - 0$ . Если моноборида достаточно для образования эвтектики по всему объему ( $J_2^- \geq c_3(R_0 - r_2^-)$ ), положение поверхности раздела эвтектика — титан соответствует границе ячейки  $r_4^+ = R_0$ . Координата  $r_3^+$  (TiB — эвтектика, см. рис. 2, а) определяется уравнением массового баланса

$$\int_{r_2^-}^{r_3^-} cdr = \int_{r_2^-}^{r_3^+} cdr + c_3(R_0 - r_3^+). \quad (18)$$

При недостатке моноборида ( $J_2^- < c_3(R_0 - r_2^-)$ ) он полностью расходуется на образование эвтектики:  $r_3^+ = r_2^-$ . Положение границы  $r_4^+$  находится из соотношения

$$\int_{r_2^-}^{r_3^-} cdr = c_3(r_4^+ - r_2^-). \quad (19)$$

Оставшаяся часть металла растворяется жидкостью в ходе дальнейшего повышения температуры, приводящего к увеличению растворимости (см. рис. 1). Если к моменту достижения  $T_3$  весь металл оказался связанным в TiB и TiB<sub>2</sub> ( $r_3^- = R_0$ ), эвтектика не образуется.

В режиме химического превращения процесс контактного плавления растянут во времени и сопровождается изменением количества всех имеющихся фаз. Для определения скоростей движения границ  $r_3$ ,  $r_4$  (скорости плавления) уравнение массового баланса

$$\rho_B u \frac{d}{dx} \sum_i J_i = P_1(r_1, x) \quad (20)$$

дополняется уравнением теплового баланса, отражающим, как видно из (14), равенство нулю суммарного источника

$$\Phi = \rho_B u \frac{d}{dx} \sum_i Q_i J_i = 0. \quad (21)$$

Используя (5), (6), получим окончательные выражения для скоростей границ  $r_3$ ,  $r_4$

$$u \frac{dr_3}{dx} = \frac{Q_1 P_1 + (Q_2 - Q_1) P_2}{c_4(Q_3 - Q_2) \rho_B} - \frac{1}{c_4} D_2 \frac{\partial c(r_3 - 0, x)}{\partial r}, \quad (22)$$

$$u \frac{dr_4}{dx} = \frac{Q_1 P_1 + (Q_2 - Q_1) P_2}{c_4 c_3 (Q_3 - Q_2) \rho_B} (c_3 - c_4) - \frac{1}{c_4} D_2 \frac{\partial c(r_3 - 0, x)}{\partial r},$$

которые совместно с (1), (2), (5), (6) описывают перемещение межфазных поверхностей. Здесь  $P_1 = -\rho_B \left( D_1 \frac{\partial c(r_1 + 0, x)}{\partial r} + u c_1 \frac{dr_1}{dx} \right)$ ,  $P_2 = -\rho_B \left( D_2 \frac{\partial c(r_2 + 0, x)}{\partial r} + u c_2 \frac{dr_2}{dx} \right)$  — потоки бора через границы раздела  $r_1$ ,  $r_2$ . Начальные условия для (22) — соответствующие значения  $r_i^-$ . Конечное положение границ  $r_3^*$ ,  $r_4^*$  произвольное, поскольку момент окончания перехода или (что то же самое) доля вещества, превращающаяся за счет теплового потока из высокотемпературных участков зоны горения, заранее не известны. Решая задачу (1), (2), (5), (6), (22) для некоторых конечных значений  $r_i^*$ , можно найти величины  $J_i$  в (17). Оставшаяся часть вещества, претерпевая переход мгновенно, формирует  $\Delta q_x$ , определяющийся изменением содержания моноборида

$$J_2^+ - J_2^* = \int_{r_2^*}^{r_3^+} cdr - \int_{r_2^*}^{r_3^*} cdr$$

$$J_3^+ - J_3^* = \int_{r_3^*}^{r_4^+} c dr - c_3 (r_4^* - r_3^*).$$

Положение границ раздела  $r_3^+, r_4^+$  находится аналогично режиму Стефана с использованием (18) или (19), в которых  $r_i^-$  следует заменить на  $r_i^*$ . Неопределенность  $r_i^*$  приводит к произволу в величине скачка  $\Delta q_x$ . В результате, к моменту полного выгорания может возникнуть противоречие с граничным условием  $T = T_r, q = 0$  при  $x = \infty$ . Требование выполнения этого условия обеспечивает единственность выбора  $\Delta q$ , тем самым позволяя рассчитать необходимое значение  $r_i^*$ .

Переход через температуру плавления титана в рамках принятой модели взаимодействия не сопровождается изменением теплового потока, поскольку к моменту достижения  $T_M$  в соответствии с (9), (15) весь металл оказывается растворенным в жидкости. В действительности (ввиду неидеальности контакта и конечной скорости реакции на межфазных границах [9, 10]) случай, когда часть металла не успевает раствориться, возможен и тогда переход через  $T_M$  будет сопровождаться скачком теплового потока. Сопоставляя расчет с экспериментом, можно получить дополнительный результат о роли структурных и кинетических факторов.

Фаза TiB распадается по перитектической реакции  $TiB \rightarrow TiB_2 + ж$  (см. рис. 1), состав продуктов которой соответствует концентрации бора на нижней границе области гомогенности  $TiB_2$  и в точке ликвидуса при  $T_p$  на диаграмме состояния. Независимо от режима фазового перехода процесс разложения приводит к изменению количества  $TiB_2$ , TiB и раствора:

$$J_1^+ = \int_{r_1^-}^{r_2^+} c dr, \quad J_2^+ = \int_{r_2^+}^{r_2^+ - r_3^+} c dr = 0, \quad J_3^+ = \int_{r_3^+}^{R_0} c dr.$$

Положение образовавшейся поверхности раздела  $TiB_2 - ж (r_2^+)$  в режиме Стефана задается равенством

$$c_3 (r_3^- - r_2^-) = c_2 (r_2^+ - r_2^-) + c_{p1} (r_2^+ - r_3^-), \quad (23)$$

показанным на рис. 2, б. В режиме химического превращения скорость распада  $u \frac{d(r_3^- - r_2^-)}{dx}$  находится из системы (20), (21), в которой движение поверхности раздела  $r_1$  определено из (10). Скачок потока  $\Delta q_x$  определяется из (17) с использованием выражения (23) и замены  $r_i^-$  на  $r_i^*$ .

Завершая формулировку задачи, остановимся на роли особых точек  $T_B$  и  $T_n$ , соответствующих плавлению бора и  $TiB_2$ . Переход из твердого состояния в жидкое в аморфных телах происходит постепенно и не сопровождается скачком энтальпии. Поскольку в практике чаще всего используется именно аморфный бор, переход через  $T_B$  не должен вызывать изменение  $q$ . Плавление  $TiB_2$  в волне горения могло бы происходить только за счет тепла, выделяющегося в ходе химических реакций, протекающих при  $T \geq T_n$ . Какие-либо представления о таких реакциях авторам неизвестны. В то же время реализуемые на практике значения  $T_r$  не превышают  $T_n$  [11—13]. Последнее подтверждается термодинамическим расчетом [14]. В рамках диффузионного приближения вопрос о плавлении  $TiB_2$  решается следующим образом. Жидкий продукт образуется не в результате плавления твердого, а в ходе насыщения до состава, соответствующего  $TiB_2$ , ранее образовавшихся жидких растворов на основе титана и бора. При этом потери тепла на плавление учитываются через теплоту растворения  $Q_3$ , которая в точке  $T_n$  должна отличаться от теплоты образования диборида на теплоту кристаллизации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В безразмерных переменных

$$q = d\Theta/d\xi, \quad \Theta = E_1(T - T_M)/RT_M^2, \quad \xi = xu/a_T, \quad z = r/R_0,$$

$$D_1(\Theta) = \exp[\Theta/(1 + \beta\Theta)],$$

$$D_i(\Theta) = \varepsilon_i \exp[\sigma_i \Theta/(1 + \beta\Theta)] \quad (i = 1, 2, 3), \quad \omega = u/\sqrt{a_T D_1(T_M)/R_0^2}$$

решение задачи определяется параметрами, значения которых изменялись в пределах:  $c_0 = 0,18 \div 0,7$ ,  $\sigma_1 = E_2/E_1 = 0,1 \div 2$ ,  $\sigma_2 = E_3/E_1 = \sigma_3 = E_4/E_1 = 0,1 \div 1$ ,  $\varepsilon_1 = D_2(T)/D_1(T) = 0,1 \div 100$ ,  $\varepsilon_2 = D_3(T_M)/D_1(T_M) = \varepsilon_3 = D_4(T_M)/D_1(T_M) = 5 \div 500$ ,  $Q_1 = Q_2/Q_1 = 1,14$  [5],  $Q_2 = Q_3/Q_1 = 0 \div 2$ . При диффузии бора в  $\text{TiB}_2$  энергия активации  $E_1 = 41,5$  ккал/моль [5],  $\Theta_{II} = 6,9$  (3190 K) [15],  $\Theta_V = 2,2$  (2330 K) [5],  $\Theta_M = 0$  (1940 K),  $\Theta_B \approx 2$  (2300 K) [6],  $\Theta_3 = -0,3$  (1890 K),  $\Theta_0 = -9,1$  (290 K),  $\beta = RT_M/E_1 = 0,0935$ ,  $\gamma = RT_M^2 c_V/E_1 Q_1 \rho_B = 0,03 \div 0,043$ .

Вначале изучалась возможность фазового перехода в режиме Стефана. Если ее не оказывалось, находилось значение  $\omega$ , при котором тепловой поток обращался в нуль по достижении  $T_\phi$ . Это значение является скоростью горения в режиме ЭМГ-2. Структуру зоны анализировали путем перехода в диффузионной задаче к исходной переменной  $\xi$ . Для расчета участков фронта с  $T > T_\phi$  вновь возвращались к переменным температура — поток.

Типичная структура волны горения с фазовым превращением в режиме химического превращения представлена на рис. 3, а. Состав смеси ( $c_0 = 0,26$ ) и температура горения ( $\Theta_r = 0,3$ ) соответствует точке 1 на рис. 1. Основной вклад в тепловыделение дает реакция образования промежуточного продукта  $\text{TiB}_2$ . Резкое уменьшение тепловыделения в точке  $\xi_1$  связано с исчерпанием свободного бора, после чего тепло выделяется в результате перераспределения компонентов между  $\text{TiB}$  и  $\text{TiB}_2$ . Начавшееся в точке  $\xi_2$  контактное плавление осуществляется за счет реакции

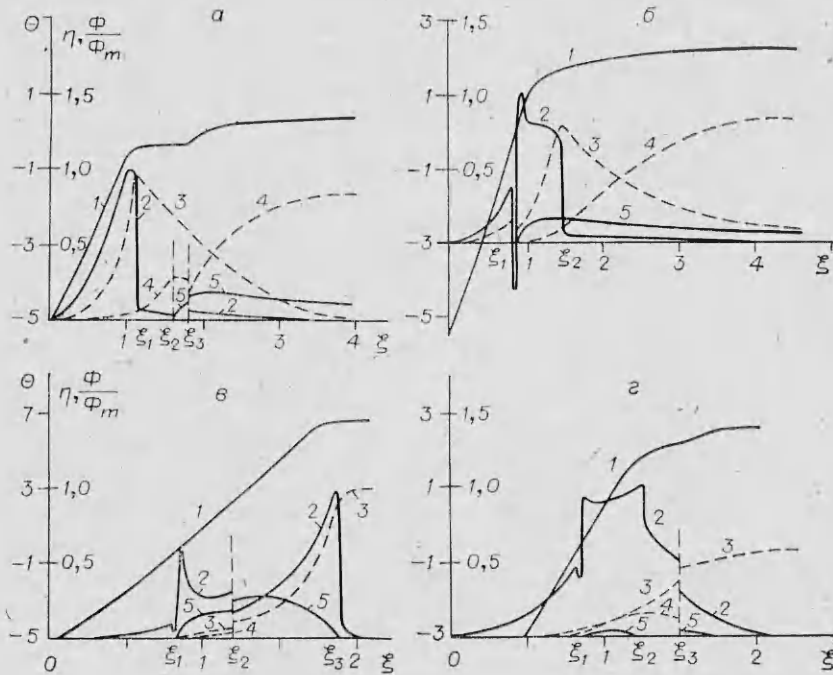


Рис. 3. Структуры волн горения в системе  $\text{Ti-B}$ ;  $Q_2 = 0,8$ ,  $\gamma = 0,03$ ,  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0,3$ ,  $\sigma_1 = 1$ ,  $\Theta_0 = -9,1$ ,  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 100$ .  
 1 —  $\Theta$ ; 2 —  $\Phi$ ; 3 —  $\eta_1$ ; 4 —  $\eta_2$ ; 5 —  $\eta_3$ . а)  $c_0 = 0,26$ ,  $\varepsilon_1 = 0,3$ ,  $\omega = 0,325$ ; б)  $c_0 = 0,3$ ,  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\omega = 0,82$ ;  
 в)  $c_0 = 0,17$ ,  $\varepsilon_1 = 10$ ,  $\omega = 3,26$ ; г)  $c_0 = 0,6$ ;  $\varepsilon_1 = 10$ ,  $\omega = 1,94$ .

перераспределения на 70%. Заканчивается процесс в точке  $\xi_3$  мгновенным превращением остальной доли вещества от тепла, поступающего из высокотемпературных участков волны. Как видно из рис. 3, а, образование новой фазы — жидкого раствора — интенсифицирует процесс взаимодействия, приводя к росту тепловыделения после фазового перехода до значения  $\Phi(\xi_3 + 0) > \Phi(\xi_2 - 0)$ . Повышение температуры горения путем увеличения содержания бора или начальной температуры уменьшает длину изотермического участка, переводя при некоторых значениях этих параметров режим ЭМГ-2 в режим Стефана. Если  $\Theta_r$  превышает температуру ликвидуса для данного состава, конечный продукт становится полностью жидким. Его образование на заключительном этапе происходит из  $TiB$  ( $\Theta_r \leq \Theta_p$ ) или  $TiB_2$  ( $\Theta_r > \Theta_p$ ) с поглощением тепла. Температурный профиль становится немонотонным. В волне горения имеется участок, где температура превышает конечную. Величина перегрева  $T_m - T_r$  для выбранных параметров не превосходит  $0,1RT_M^2/E_1$ .

Другой пример ЭМГ-2 представлен на рис. 3, б. Здесь температура горения равна температуре распада моноборида. Состав смеси ( $c_0 = 0,3$ ) и конечная температура соответствуют точке 2 на рис. 1. Плавление эвтектики ( $\xi = \xi_1$ ) происходит в режиме Стефана. Количество моноборида к моменту достижения  $\Theta_0$  оказывается недостаточным для образования эвтектики в максимально возможном объеме. Дальнейшее образование жидкости происходит за счет уменьшения количества фазы  $TiB_2$  и в зависимости от параметров диффузии в монобориде может сопровождаться поглощением тепла. Процесс заканчивается в момент израсходования свободного титана, после чего начинается интенсивный рост фаз и скорость тепловыделения достигает максимума. Наибольший вклад в тепловыделение дает реакция образования диборида, на долю которого в зоне распространения ( $\xi < \xi_2$ ) приходится основное количество связанного бора. Формирование конечного продукта — моноборида — вследствие узкости его области гомогенности происходит в зоне догорания ( $\xi > \xi_2$ ). Это обстоятельство объясняет трудности получения однофазного продукта  $TiB$  в экспериментах, когда имеется определенный уровень теплопотерь, затрудняющий дореагирование.

Составу  $Ti + B$  в зависимости от температуры горения отвечают несколько областей с различным состоянием конечного продукта (рис. 4). В первой области ( $\Theta_r < \Theta_p$ ) конечный продукт  $TiB$ , во второй ( $\Theta_r = \Theta_p$ ) — смесь трех фаз:  $TiB$ ,  $TiB_2$  и жидкого раствора бора в титане, в третьей ( $\Theta_r > \Theta_p$ ) он состоит из  $TiB_2$  и жидкого раствора. Наконец, если  $\Theta_r$  выше температуры ликвидуса для данного состава ( $\Theta_r \geq 4,87$ ), конечный продукт является жидким раствором бора в титане. Структуры, подобные приведенной на рис. 3, б, соответствуют начальным температурам  $-9,1 < \Theta_0 < -7$ . Как видно, из рис. 3, а, б и рис. 4, многофазность продукта в зоне перехода характерна для распространения волны горения в режиме ЭМГ-2 при стадийном превращении вещества. Это не позволяет получить связь между скоростью горения и глубиной превращения в режиме ЭМГ-2 для определения вида кинетического закона по методике [1]. Отсюда следует вывод о том, что экспериментально найденные кинетические законы с использованием формул теории ЭМГ-2 нуждаются в доказательстве одностадийности процесса.

Структура волны горения, отвечающая образованию  $TiB_2$  (см. рис. 4, 3), представлена на рис. 3, в. Ее особенность — наличие двух разделенных в пространстве максимумов тепловыделения. Первый связан с интенсификацией тепловыделения после образования жидкого раствора бора в титане, второй соответствует максимальной скорости реакции образования  $TiB_2$  при  $\Theta \approx \Theta_r$ . Плавление эвтектики ( $\xi = \xi_1$ ) и распад моноборида ( $\xi = \xi_2$ ) проходят в режиме Стефана. В отличие от образования эвтектики, распад  $TiB$  приводит к уменьшению скорости тепловыделения:  $\Phi(\xi_2 + 0) < \Phi(\xi_2 - 0)$ .

Структура волны при горении богатых бором составов ( $c_0 = 0,56$ ,  $\Theta_r = 2,8$ , см. рис. 1, 4) приведена на рис. 3, г. По характеру распределе-



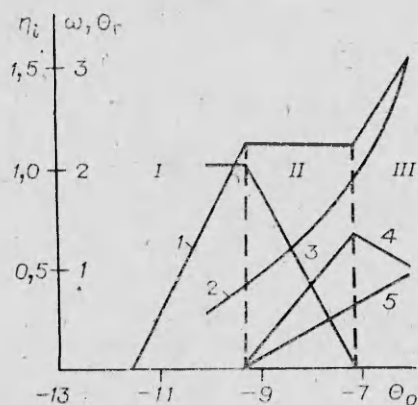


Рис. 4. Влияние начальной температуры на температуру горения (1), скорость (2) и глубину превращения в фазах (3 —  $\eta_1$ , 4 —  $\eta_2$ , 5 —  $\eta_3$ ) для состава Ti+V;  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 100$ ,  $\sigma_1 = 1$ ,  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0,3$ ,  $Q_2 = 0,8$ ,  $\gamma = 0,03$ .

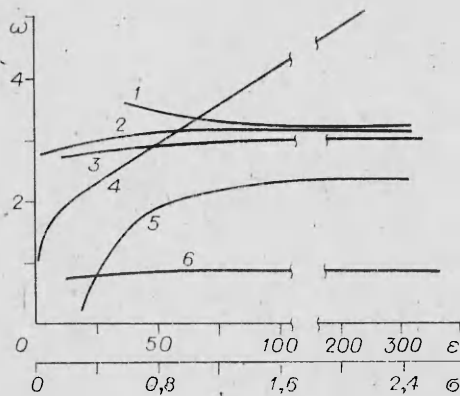


Рис. 5. Зависимости скорости горения от отношения коэффициентов диффузии в монобориде (2, 4), жидких растворах (3, 6) и энергии активации диффузии в TiV (1, 5) для составов Ti+2V (1-3) и Ti+V (4-6);  $\Theta_0 = -9,4$ ,  $Q_2 = 0,8$ ,  $\gamma = 0,03$ .  
1, 5 —  $\varepsilon_1 = 10$ ,  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 100$ ,  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0,3$ ; 2, 4 —  $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = 100$ ,  $\sigma_1 = 1$ ,  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0,3$ ; 3, 6 —  $\varepsilon_1 = 10$ ,  $\sigma_1 = 1$ ,  $\sigma_2 = \sigma_3 = 0,3$ .

ния температуры в зоне горения этот случай промежуточный между представленными на рис. 3, а, в. Распад TiV ( $\xi = \xi_3$ ) протекает в режиме Стефана. Выпояживание температурного профиля в точке перехода обусловлено меньшей скоростью нагрева вещества по сравнению со случаем, представленным на рис. 3, в, что позволяет считать такой режим близким к предельному режиму Стефана, для которого  $q = 0$ ,  $J^* = J$  при  $\Theta = \Theta_0$ . Как следует из рис. 3, г, горение богатых бором смесей может сопровождаться двукратным появлением жидкого раствора бора в титане. После плавления эвтектики ( $\xi = \xi_1$ ) раствор расходится в реакции образования моноборида. Однако в результате распада TiV раствор вновь появляется в точке  $\xi_3$ , а затем исчезает в реакции образования диборида. При больших коэффициентах переноса в жидкости ( $\varepsilon_1/\varepsilon_2 < 0,05$ ,  $\sigma_1/\sigma_2 < 3,3$ ) такой эффект не наблюдается.

Влияние диффузионных параметров  $\varepsilon_i$ ,  $\sigma_i$  на скорость горения составов, соответствующих TiV и TiV<sub>2</sub>, представлено на рис. 5. Видно, что горение смесей Ti + 2V не зависит от параметров диффузии в монобориде и жидких растворах и определяется кинетикой роста диборида. С уменьшением температуры горения скорость и структура волны начинают зависеть от параметров переноса в монобориде. Максимум  $\Phi$  расширяется и смещается в область меньших температур и глубин превращений. Горение сильно разбавленных смесей ( $\gamma > 0,035$ ) контролируется диффузионной кинетикой в слое TiV.

Для смесей Ti + V скорость горения определяется кинетикой роста моноборида ( $\omega \approx 0,4\sqrt{\varepsilon_1}$ ). Изменение диффузионных параметров в жидких растворах на распространение фронта влияния не оказывает (см. рис. 5). Наибольшие значения скорости тепловыделения соответствуют температурам, близким к  $\Theta_m$ , и малым глубинам превращения.

#### СООСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Количественное сравнение результатов численного моделирования с экспериментом в силу отсутствия кинетических данных и нестроенности диаграммы состояния затруднено. Кроме того, известные экспериментальные зависимости скорости горения от соотношения компонентов (рис. 6) и степени разбавления исходной смеси конечным продуктом [11, 12] отличаются друг от друга. Одна из причин такого несоответствия — наличие адсорбированных газов на аморфном компоненте [12, 14, 16].

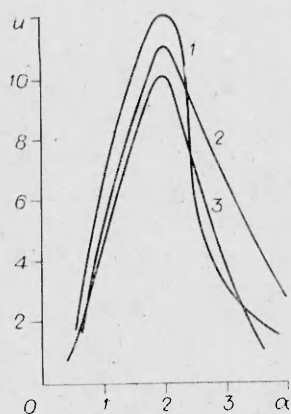


Рис. 6. Влияние состава исходной смеси на скорость горения.

1 — эксперимент [12]; 2 — расчет для  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=\varepsilon_3=100$ ,  $\sigma_1=1$ ,  $\sigma_2=\sigma_3=0,3$ ,  $\gamma=0,03$ ,  $\Theta_0=-9,1$ ,  $\bar{Q}_2=0,8$ ; 3 — эксперимент [11].

Сравнивая среднее из экспериментальных значений скорости горения состава  $Ti+2B$  с рассчитанным (см. рис. 6), получим коэффициент пропорциональности  $B = u/\omega c_0 = 7,18$ . Для коэффициента температуропроводности  $a_T \approx 37 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  [13]<sup>2</sup> и размера частиц бора  $r_0 = 10^{-5} \text{ см}$  [14] следует оценка коэффициента диффузии бора в  $TiB_2$   $D_1(T_M) = B^2 r_0^2 / c_0^2 a_T = 14 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Экстраполяция известных параметров диффузии [5] в область высоких температур дает значение  $D_1(T_M) \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Как следует из полученных результатов, причиной стадийного вида температурных профилей в системе  $Ti-B$  являются фазовые переходы: плавление эвтектики и распад моноборида.

Области реализации режимов ЭМГ-2 по составу смеси для  $\Theta_0 = -9,1$ ,  $\gamma = 0,03$ ,  $\varepsilon_1/\sigma_1 = 0,1/0,8 \div 20/1,8$ ,  $\varepsilon_{2,3}/\sigma_{2,3} = 10/0,8 \div 500/0,1$  соответствуют указанным в [11, 13]. Вне этих областей распределение температуры по данным [11, 13] имеет одностадийный характер, что также согласуется с выводами численного моделирования. Авторы цитируемых работ связывают наличие ЭМГ-2 с плавлением титана и бора. Этот вывод делается на основе сопоставления температур изотермических участков с температурами плавления указанных компонентов. Поскольку разница между  $T_0$  и  $T_M$ , а также  $T_B$  и  $T_p$  составляет не более 30—50 К (что вполне укладывается в ошибку измерений), обнаруженные участки с равной вероятностью можно отнести к  $T_0$  и  $T_p$ .

Другим свидетельством в пользу того, что наличие ЭМГ-2 для составов  $Ti + \alpha B$  ( $\alpha < 1$ ) связано с контактным плавлением, служат эксперименты [17]. Авторы [17] исследовали плавление эвтектик при различных скоростях нагрева. Эвтектики моделировались [17]: «холодной прокаткой 20—30 поочередно сложенных фольг чистых металлов, например  $Pb$  и  $Sn$ , до толщины образующегося «сэндвича» порядка 1 мм»<sup>3</sup>. Как показали опыты [17], при нагреве «сэндвича» с достаточно низкими скоростями на температурной кривой наблюдался изотермический участок, соответствующий эвтектической температуре. С ростом скорости нагрева площадка вырождалась в перегиб. Во всех случаях плавление всегда начиналось на границах раздела фаз. Пользуясь терминологией [2], можно говорить, что первый случай соответствовал переходу в режиме химического превращения, а второй — режиму Стефана. Экспериментально влияние эвтектических и перитектических превращений на процесс горения показано для систем  $Ti-Si$ ,  $Zr-Si$  [18].

В задаче выяснения химизма взаимодействия титана с бором в волне горения проведенные расчеты подтвердили гипотезу [12, 13] о существенной роли диборидной стадии. Из рис. 3 видно, что синтез моно- и диборидов титана протекает в основном через стадию образования  $TiB_2$ . Эта стадия для различных составов может быть как промежуточной, так и завершающей.

В заключение отметим, что приведенные расчеты выполнены для постоянных значений тепловых эффектов, при неизменном масштабе гетерогенности системы, определенном по размеру частиц бора  $r_0$ , и без учета тепловыделения от образования раствора на основе бора. Зависимость теплового эффекта от состава фазы может проявиться для соединений с широкими областями гомогенности. В настоящей задаче такими

<sup>2</sup> Значение  $a_T$  получено для состава  $Ti + B$ .

<sup>3</sup> Полная аналогия с использованной в расчетах моделью гетерогенной среды.

\*

$$\frac{d}{dx}$$

---