

УДК 536.46

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ДИСКРЕТНЫХ МОДЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СОСТАВОВ, ОБРАЗУЮЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ (ОБЗОР)

А. С. Рогачёв<sup>1,3</sup>, А. С. Мукасян<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
rogachev@ism.ac.ru

<sup>2</sup>Факультет химической и биомолекулярной инженерии, Университет Нотр-Дам, 46556 Нотр-Дам, США

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049 Москва

Проведен аналитический обзор современных квазигомогенных и дискретных моделей безгазового горения. Особое внимание уделено экспериментам, которые дают возможность различить гомогенный и микрогетерогенный режимы этого процесса. Показано, что в тех случаях, когда выводы разных теоретических моделей предсказывают различное поведение волны горения на макроскопическом или микроскопическом уровне, экспериментальные проверки говорят в пользу дискретных моделей. Развитие этих моделей позволяет по-новому взглянуть на проблему управления параметрами распространения волн безгазового горения и создания реакционных составов с заданными строго воспроизводимыми характеристиками.

Ключевые слова: безгазовое горение, СВС-системы, микрогетерогенный режим горения, дискретные модели горения.

## 1. МОДЕЛИ МИКРОГЕТЕРОГЕННОГО ГОРЕНИЯ

Гетерогенная структура реагирующей среды является фундаментальным свойством многих современных конденсированных горючих систем, включая смесевые твердые ракетные топлива, композитные взрывчатые вещества, пиротехнические и термитные составы, порошковые смеси для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) материалов. Теоретические модели горения всех этих систем в той или иной мере учитывают микроструктурную гетерогенность среды, ее влияние на кинетику реакции и специфику распространения горения. Основным объектом исследования и обсуждения в данной работе являются СВС-системы безгазового типа, в которых реакция протекает без существенного влияния газовых реагентов и продукты сгорания образуются в конденсированном (твердом или жидком) состоянии. В то же время принципы построения моделей гетерогенной среды, развитые для других типов горючих составов, также рассматриваются, если они представляют потенциальный интерес для описания процессов СВС.

Структурное моделирование гетерогенной среды, как правило, сводится к тому, что выделяются некоторые локальные области, содержащие горючее и окислитель, которые называются элементарными реакционными ячейками, и среда представляется в виде совокупности таких локальных областей. Физический смысл модели определяется физико-химическими процессами внутри реакционной ячейки и законами взаимодействия этих ячеек между собой. Все многообразие известных моделей можно классифицировать (понимая при этом условность любой классификации) на основе двух параметров: времени реакции внутри ячейки  $t_R$  и времени теплообмена между ячейками  $t_T$ . Если

$$t_R \gg t_T,$$

то температура совокупности соседних ячеек примерно одинакова и ширина зон прогрева и горения намного больше размера одной ячейки:

$$L_M > L_C \gg L_R,$$

где  $L_M$  — ширина зоны прогрева (зоны Михельсона),  $L_C$  — ширина зоны реакции,  $L_R$  — характерный размер реакционной ячейки, обычно сопоставимый с размером частиц

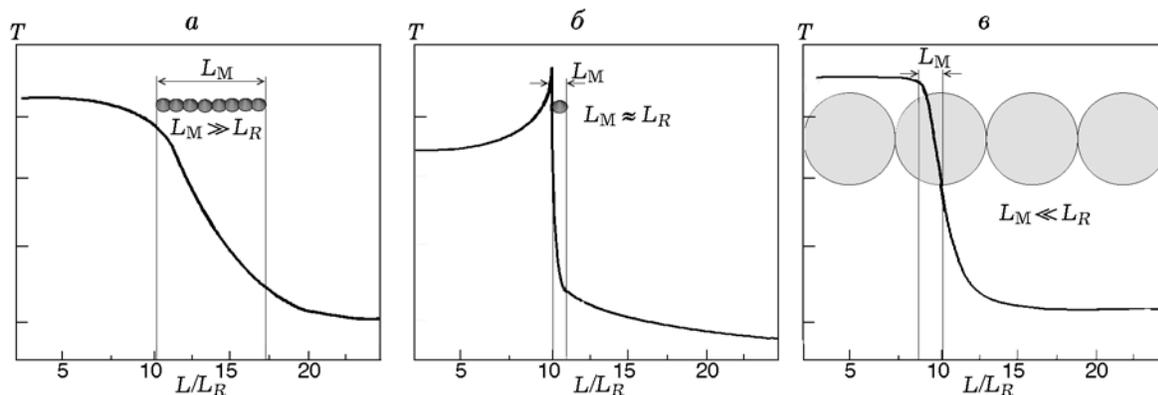


Рис. 1. Профили температуры в моделях горения: квазигомогенной (а), микрогетерогенной первого рода (б) и микрогетерогенной второго рода (в)

наиболее крупного реагента (рис. 1,а). В этом случае реагирующую смесь можно рассматривать как квазигомогенную в тепловом отношении среду (принцип тепловой гомогенности). Такой подход был развит в работах А. Г. Мержанова, Б. И. Хайкина, П. А. Алдушина с соавторами [1–3] на основе фундаментальной теории горения газов и порохов Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого [4, 5]. На сегодняшний день квазигомогенные модели составляют основу наиболее многочисленной группы работ по теоретическому исследованию и компьютерному моделированию процессов СВС безгазового типа. История развития этого направления отражена во многих обзорах и монографиях (см., например, [6–8]).

Однако с развитием техники экспериментального исследования процессов безгазового горения стало очевидно, что многие особенности этого явления не укладываются в рамки квазигомогенных моделей. Для разрешения противоречий между теорией и экспериментом были разработаны микрогетерогенные, или дискретные, модели горения [9–11]. Принципиальное отличие этих моделей от квазигомогенных состоит в том, что они могут описывать область параметров  $t_R \leq t_T$ . Как следствие, ширина зон прогрева и горения может быть сопоставима (рис. 1,б) или даже меньше (рис. 1,в) размера одной реакционной ячейки,  $L_R \geq L_M > L_C$ . В этом случае процесс распространения волны горения состоит из последовательности всплесков, в течение каждой из которых происходит быстрое сгорание одной реакционной ячейки.

Если характерное время реакции становится больше времени теплообмена между

ячейками, дискретная модель переходит в квазигомогенную. Обратное утверждение, вообще говоря, не верно: квазигомогенные модели не переходят в дискретные, так как в них отсутствует представление о тепловой неоднородности в масштабе реакционных ячеек и соотношение  $t_R \gg t_T$  должно выполняться для любого сколь угодно малого объема гомогенной в тепловом отношении среды. Следует также подчеркнуть, что граница между квазигомогенным и микрогетерогенным режимами горения определяется именно соотношением времен  $t_R$  и  $t_T$ , а не размером частиц реагентов (реакционных ячеек). На первый взгляд может показаться, что если взять тонкодисперсные порошки реагентов, горение станет более «гомогенным». Но надо помнить, что при этом уменьшится время сгорания частицы и увеличится количество границ между реакционными ячейками, что может привести лишь к уменьшению масштаба микрогетерогенности, но не к сглаживанию тепловых микронеоднородностей.

Все микрогетерогенные модели можно, в свою очередь, разбить на две подгруппы. К первой относятся модели, которые предполагают, что температура внутри реакционной ячейки однородна, следовательно, реакция в ячейке происходит в режиме однородного теплового взрыва. Важным фактором, позволяющим сделать такое упрощение, является высокая теплопроводность металлических фаз, вследствие чего перепадом температур внутри реакционной ячейки можно пренебречь и записать брутто-кинетический закон тепловыделения. Этот подход похож на принцип тепловой гомогенности [2], но примененный не ко всей среде, а к объему внутри реакционной ячейки.

Наиболее последовательно этот принцип был осуществлен в одномерной модели [12, 13]. Одномерная модель в виде цепочки точечных очагов, соединенных линейными инертными теплопроводящими элементами, была развита в работе [14]. Несмотря на очевидную простоту одномерных моделей, они позволили рассчитать важные макроскопические закономерности горения, такие как пределы устойчивого горения и эффективная энергия активации, и сравнить их с экспериментальными величинами. Оказалось, что влияние стохастической микроструктуры реальной порошковой смеси также можно исследовать в одномерном приближении. Так, основываясь на подходе, развитом в [14], в работах [15, 16] были предложены модели, в которых длина теплопроводящих инертных связей менялась от ячейки к ячейке, причем задавалась длина стохастически [15] или в соответствии с гамма-распределением [16].

Упрощенная двумерная дискретная модель в предположении «мгновенной реакции» в элементарной ячейке при достижении критической температуры была реализована довольно давно для безгазовых систем [17], но подробно развита для систем с газообразным окислителем [18]. В обоих случаях предполагалось, что реакционные ячейки расположены в узлах квадратной сетки, причем некоторые узлы остаются пустыми (поры) или заполнены инертными (негорючими) ячейками. Неоднородности дискретной среды порождают неоднородности волны горения, что делает модельную картину внешне похожей на экспериментально наблюдаемую картину распространения горения в СВС-составах. Несколько иной подход к генерации микронеоднородностей моделируемой волны горения развит в работе [19]. В ней также предполагалось, что реакционные ячейки образуют двумерную квадратную сетку, причем ячейка характеризуется одним значением температуры и глубины превращения в каждый момент времени. При этом реакция в ячейке считается случайным процессом, в котором глубина превращения изменяется с некоторой вероятностью, зависящей от температуры. Таким образом, микронеоднородности волны горения генерируются не вследствие неоднородного расположения реакционных ячеек, а как отражение случайных процессов внутри ячейки.

Общей особенностью дискретных моделей

первой подгруппы является то, что размер реакционной ячейки в них сопоставим с шириной волны горения:  $L_M + L_C \approx L_R$  (см. рис. 1, б). Действительно, поскольку в дискретном режиме горения  $t_R \leq t_T$ , а ячейка нагревается и реагирует как единое целое, то масштаб реакционной ячейки и задает масштаб зон прогрева и реакции.

Ко второй подгруппе микрогетерогенных моделей относятся те, в которых предполагается, что внутри ячейки распространяется волна горения. Очевидно, это означает, что  $L_M + L_C \ll L_R$  (см. рис. 1, в). Одномерная модель этой подгруппы, предложенная в работе [20], представляет собой чередующиеся слои горючего и инертного вещества, причем направление распространения горения строго перпендикулярно слоям. Внутри горючего слоя распространяется волна горения, в инертном слое — тепловая волна прогрева, которая в итоге зажигает следующий слой горючего. Так как волны горения и прогрева плоские и параллельны слоям, эта модель, по существу, является одномерной. В дальнейшем были определены условия перехода этой модели в квазигомогенную, получены колебательные режимы горения, изучено влияние лучистого теплопереноса на закономерности горения [21, 22]. В недавней работе [23] введено случайное распределение толщины слоев и показано, что скорость горения зависит не только от среднего размера слоев, но и от их дисперсии.

Двумерная дискретная модель данного типа была предложена в работах [24, 25]. Реакционные элементы представляют собой ячейки квадратной сетки, разделенные тонкими зазорами, заполненными газом. Все ячейки имеют одинаковый размер, теплопроводность и плотность, но могут различаться исходной концентрацией горючего. Хаотичность среды создается также тем, что некоторая доля ячеек не содержит горючего и эти ячейки служат как бы инертными частицами в смеси. Внутри каждой ячейки может существовать градиент температуры и концентрации горючего, т. е. может распространяться волна горения или тепловая волна в инертной ячейке (правда, расчетная сетка внутри ячейки содержит всего  $7 \times 7 = 49$  узлов).

Трехмерные дискретные модели процессов СВС авторам не известны (хотя трехмерное квазигомогенное компьютерное моделирование различных режимов горения СВС-

составов применяется довольно широко). Можно упомянуть трехмерные дискретные модели, развитые для описания горения газопылевых смесей, в которых частицы твердого горючего расположены в узлах простой кубической решетки [26, 27]. Интересной особенностью таких моделей является учет радиационного теплопереноса, но возможность применения их к описанию процессов СВС пока не очевидна.

Следует отметить еще один подход к моделированию, который в последние годы активно развивается в смежных областях науки о горении, в частности, для моделирования смешанных ракетных топлив [28, 29]. С помощью послойного сканирования гетерогенной среды, в том числе методом рентгеновской микрофотографии, строится модель, воспроизводящая реальную микроструктуру исследуемой смеси, по которой запускается волна реакции. Возможно, это направление представляет будущее компьютерных моделей микрогетерогенного горения, однако оно требует, наряду с точным воспроизведением микроструктуры среды, не менее точного понимания теплофизических свойств и динамики физико-химических процессов в волне горения, которые еще недостаточно изучены. Подобных моделей для СВС-составов еще не создано.

Таким образом, математические модели горения безгазовых СВС-составов можно разделить на три группы, представленные в таблице. Эта классификация будет в дальнейшем использоваться при сравнении результатов моделирования с экспериментом.

Основные группы моделей горения микрогетерогенных составов

Модель	Параметры	Структура волны горения
Квазигомогенная	$t_R \gg t_T$ ; $L_M + L_C \gg L_R$	Рис. 1,а
Дискретная первого рода (ячейка реагирует одинаково и одновременно во всех точках)	$t_R \ll t_T$ ; $L_M + L_C \sim L_R$	Рис. 1,б
Дискретная второго рода (внутри ячейки распространяется тепловая волна)	$t_R \ll t_T$ ; $L_M + L_C \ll L_R$	Рис. 1,в

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ СРАВНЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

### 2.1. Макроскопические характеристики горения

Основной массив экспериментальных данных по горению СВС-систем, наработанных за 45 лет существования этого научного направления, относится к макроскопическим закономерностям горения: зависимостям скорости горения от параметров системы и условий эксперимента, границам существования стационарного горения, эффективным кинетическим характеристикам процесса. Однако не все эти результаты подходят для диагностики квазигомогенного или микрогетерогенного режимов горения. Проблема в том, что многие закономерности качественно сходны в обоих режимах и, следовательно, в разных моделях. Например, скорость горения возрастает при увеличении начальной температуры образца (предварительный подогрев) и снижается при уменьшении температуры горения (отклонение состава от стехиометрии или разбавление инертным продуктом) независимо от того, какая модель горения используется. Уменьшение размера частиц реагентов, т. е. увеличение скорости гетерогенной реакции, также ведет, как правило, к возрастанию скорости распространения волны горения. Несколько сложнее вопрос о влиянии пористости, но и здесь имеется согласие разных моделей в том, что в определенных пределах уменьшение пористости приводит к ускорению горения. Предложенные А. Г. Мержановым типичные зависимости скорости безгазового горения от экспериментальных параметров [30], основанные на квазигомогенном подходе, во многом согласуются и с выводами дискретных моделей. Следовательно, необходимо найти такие макроскопические зависимости или характеристики, которые бы сильно различались для квазигомогенного и микрогетерогенного режимов горения.

Первой такой зависимостью, отмеченной в литературе, стала зависимость экспериментально измеренной эффективной энергии активации горения ( $E$ ) различных СВС-систем от температуры процесса. На основе множества литературных данных разных авторов в работах [31, 13, 9, 10] было показано, что значение  $E$  для составов, горящих при высокой температуре, как правило, выше, чем для низкотемпературных систем. Согласно квазигомо-

генному подходу эффективное значение  $E$  равно действительному значению энергии активации диффузии реагента в слое твердого продукта, поэтому следует ожидать обратной зависимости. Действительно, к высокотемпературным системам относятся системы с легкими элементами металл — бор и металл — углерод, а к низкотемпературным относятся системы металл — алюминий и металл — кремний. Согласно литературным данным твердофазная диффузия бора и углерода происходит быстрее и с меньшей энергией активации, чем диффузия относительно тяжелых атомов алюминия, кремния и др. Таким образом, наблюдаемая закономерность не согласуется с независимыми данными о коэффициентах диффузии. Но эта зависимость неплохо согласуется с расчетными значениями эффективной энергии активации, полученными по микрогетерогенной модели [13]:

$$\tilde{E} = -7.2R \frac{T_C^2}{T_C - T_0}, \quad (1)$$

где  $T_C$  — температура горения,  $T_0$  — начальная температура смеси,  $R$  — газовая постоянная. На рис. 2 приведены результаты расчета по формуле (1) эффективной энергии активации при различных значениях  $T_0$ . Важно, что эти кривые не зависят от истинной энергии активации химической реакции при условии, что горение происходит в микрогетерогенном режиме согласно дискретной модели первого рода (см. таблицу). Значение эффективной энергии активации в данной модели определяется

не химической кинетикой, а процессом передачи тепла между реакционными ячейками. Тем более удивительно, что расчеты по такой модели дали значения  $E$ , совпадающие с экспериментально измеренными. В работе [32] было показано, что эффективная энергия активации, измеренная на основе температурной зависимости скорости горения, зависит от плотности (пористости) порошковой смеси. Этот факт также не согласуется с квазигомогенной моделью, так как элементарные процессы диффузии в слое продукта не зависят от пористости заготовки, но он находит объяснение в рамках дискретной модели, где определяющими факторами горения являются контакты между частицами.

Вторым макроскопическим параметром, который сильно различается в зависимости от того, каким оказывается горение — квазигомогенным или микрогетерогенным, является граница стационарного и автоколебательного режима, т. е. граница потери устойчивости стационарного горения. Условия потери устойчивости для квазигомогенной модели были выведены аналитически [33, 34] и получены методом компьютерного эксперимента [35]. Обобщая эти результаты и полагая  $T_C \gg T_0$ , можно свести данные критерии к тому, что для устойчивого горения необходимо выполнение условия

$$(RT_C/E) > 0.09 \div 0.12. \quad (2)$$

Дискретные модели дают иные значения этого критерия [13]:

$$(RT_C/E) > 0.03. \quad (3)$$

На то, что область существования устойчивого дискретного режима горения распространяется дальше, чем область устойчивого квазигомогенного горения, указывалось также в работах [14, 15]. Подставляя в выражения (2), (3) литературные данные о температуре горения различных составов и измеренной экспериментально энергии активации обнаруживаем [9, 11], что большинство стационарно горящих безгазовых СВС-систем (Ti—C, Ti—B, Zr—B, Hf—B, Ni—Al и др.) находится в пределах

$$0.03 < (RT_C/E) < 0.09,$$

т. е. в области неустойчивого с позиций квазигомогенного подхода горения. При этом ни

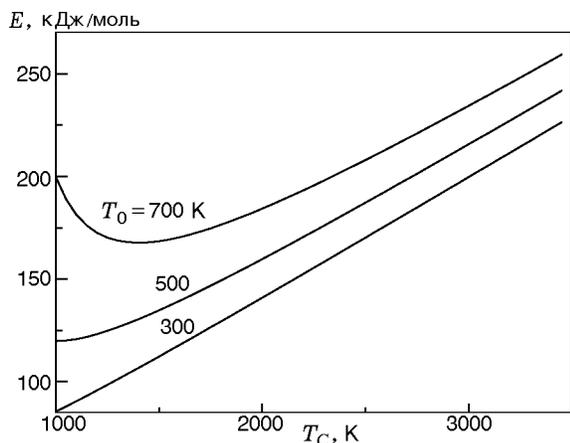


Рис. 2. Результаты расчета энергии активации горения согласно дискретной модели

одна из известных стационарно горящих СВС-систем не нарушает условия (3), рассчитанного по микрогетерогенной модели.

Еще одной макроскопической закономерностью, которая может различаться для квазигомогенного и дискретного режимов горения, является зависимость скорости горения от размера частиц металлов. Все известные квазигомогенные модели показывают, что скорость должна возрастать с уменьшением размера частиц реагента, так как достигаются более полный контакт реагентов и более высокая скорость реакции. Дискретные модели также допускают существование такой зависимости, но они допускают и возможность обратной зависимости — возрастание скорости горения при увеличении размера частиц за счет сокращения количества межчастичных границ, обладающих большим тепловым сопротивлением. Еще в работе [36] отмечалось, что скорость волны СВС зависит не только от среднего размера частиц, но и от их распределения по размерам, причем монодисперсные фракции порошков горят быстрее полидисперсных смесей, даже если их частицы имеют меньший средний размер. В недавней работе [37] изложены результаты по зависимости скорости горения системы Ti—Si от размера частиц титана, с использованием узких фракций этого порошка, полученных рассевом на ситах. Результаты представлены на рис. 3. Рост скорости горения при увеличении размера частиц титана в диапазоне  $20 \div 70$  мкм объясняется, на наш взгляд, уменьшением числа контактов, тормо-

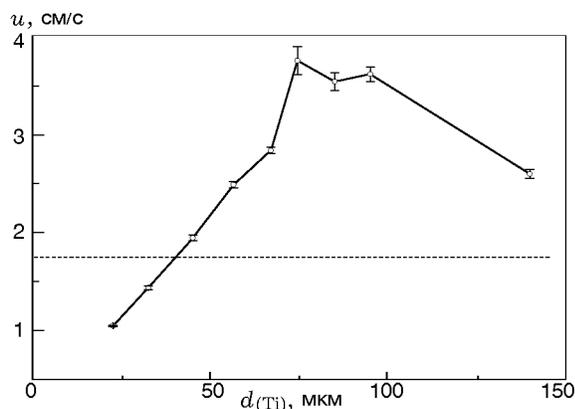


Рис. 3. Макроскопическая скорость горения состава  $5Ti + 3Si$  для узких фракций титана (сплошная линия) и для полидисперсного титана ПТС-1 (пунктирная линия) [37]

озящих передачу тепла между реакционными ячейками. При этом, как и в [36], полидисперсная смесь горит медленнее монодисперсной, что также находит объяснение в рамках дискретной модели горения.

Таким образом, в тех случаях, когда макроскопическое поведение волны горения существенно зависит от микроскопического режима реакции, анализ экспериментальных результатов показывает, что горение безгазовых СВС-систем происходит в микрогетерогенном режиме.

## 2.2. Исследование микроструктуры волны горения

Наиболее полную информацию о типе горения дает исследование характеристик распространения фронта в масштабе реакционных ячеек. В этом случае можно непосредственно наблюдать соотношение размеров ячейки и зоны горения, времени реагирования внутри ячейки с временем передачи тепла между частицами смеси. Можно также исследовать наличие или отсутствие тепловой волны внутри ячейки. Выполнение такого рода экспериментальных работ связано с определенными методическими трудностями. Сложно осуществлять высокоскоростную микровидео съемку горящего образца, поскольку необходимо проводить ее в условиях экстремальных градиентов яркости, больших тепловых потоков, в том числе лучистых, с учетом возможного изменения геометрии образца (расширение, деформация). Тем не менее в ряде работ эти трудности были преодолены.

Первые высокоскоростные регистрации процесса СВС получены с использованием пленочных кинокамер [38, 39], а затем аналоговых [40–42] и цифровых [43–45] видеокамер. В указанных работах установлено, что фронт горения, который выглядит плоским в макроскопическом масштабе, на самом деле «шероховатый» и локальная мгновенная скорость его перемещения испытывает сильные колебания. Были разработаны методы компьютерной обработки видеоизображений с целью точного определения координаты фронта горения (по пороговому значению яркости или по ее максимальному градиенту) и количественной оценки степени шероховатости фронта. Основная экспериментальная задача, связанная с большим перепадом яркости в волне горения, заключается в том, что трудно вести одновременное наблюдение за исходной смесью и про-

дуктами горения. Частично эта задача была решена с помощью яркого дополнительного освещения образца и фотосъемки [46], но проблема остается актуальной. Другая проблема заключается в том, что яркость изображения объекта уменьшается пропорционально квадрату оптического увеличения. Поэтому при микросъемке даже ярко светящиеся (или освещенные) объекты становятся темными и требуют длительной экспозиции каждого кадра для получения качественного изображения. В свою очередь, увеличение экспозиции приводит к уменьшению частоты съемки, ограничивая возможность регистрации быстропротекающих процессов. Компромисс между этими противоречивыми требованиями был найден при частоте съемки порядка  $10^3$  кадр/с с оптическим  $10^1 \div 10^2$ -кратным увеличением и пространственным разрешением порядка 1 мкм. Оказалось, что при такой частоте съемки сгорание реакционной ячейки выглядит как микроскопическая вспышка, яркость которой увеличивается в течение  $1 \div 2$  мс, а затем постепенно спадает в течение нескольких миллисекунд или десятков миллисекунд. Статистический анализ размеров таких вспышек (микроочагов реакции) и времени их существования показал прямую корреляцию их с размерами частиц металлического реагента, на примере системы титан — кремний [47, 48]. Чем крупнее частица титана, тем больше размер яркого пятна, образующегося на месте ее горения, и тем дольше время его существования. В целом картина соответствует дискретной модели первого рода, однако процессы внутри реакционной ячейки оставались малодоступными для исследования.

В последнее время появилась техническая возможность увеличить частоту видеосъемки до  $10^4 \div 10^5$  кадр/с при сохранении пространственного разрешения  $1 \div 2$  мкм. В этой работе приведены новые неопубликованные результаты, полученные А. С. Рогачевым, С. Г. Вадченко, Л. М. Умаровым, С. А. Рогачевым с помощью высокоскоростной видеокамеры Phantom MRO-310, снабженной микроскопической оптикой. Динамика движения фронта горения на микроскопическом уровне определялась методом компьютерной обработки видеок кадров (координата фронта определялась по заданной пороговой яркости). На рис. 4 показана динамика горения двух составов, существенно различающихся скоростью горения. Для того что-

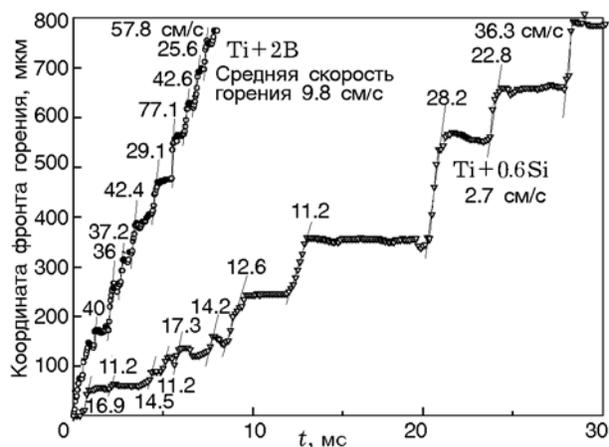


Рис. 4. Динамика распространения фронта горения в системах Ti + 2B (прокатанная лента) и Ti + 0.6Si (прессованный образец):

средняя скорость активной стадии распространения 43.1 см/с (Ti + 2B) и 17.9 см/с (Ti + 0.6Si)

бы избежать деформирования быстрогорящего состава Ti—B, его изготавливали в виде тонкой ленты с помощью холодной прокатки по методике [49]. Как отмечалось во многих более ранних работах, продвижение фронта реализуется в виде череды активных стадий и остановок, масштаб «ступенек» коррелирует с размером частиц металлического реагента. Однако более высокая частота съемки позволяет увидеть, что внутри активного очага реакции также происходит распространение теплового (яркостного) фронта, который в некотором смысле может рассматриваться как фронт горения. Скорость продвижения фронта внутри реакционной ячейки, как видно из рис. 4, почти на порядок выше средней скорости горения. Таким образом, для увеличения макроскопической скорости горения СВС-составов существуют два пути. Первый — сокращение времени стагнации фронта: если убрать все горизонтальные участки на рис. 4 (улучшить тепловые контакты частиц), скорость горения возрастет в несколько раз. Но для дальнейшего глобального увеличения скорости горения необходимо уже увеличивать локальную скорость распространения реакции внутри активных микроочагов, за счет повышения реакционной способности компонентов или другими методами. Как видно из рисунка, быстро горящая система отличается от горящей медленно не только более короткими остановками фронта, но и более высокой скоростью распространения тепловой

волны внутри реакционных очагов. Можно констатировать, что приведенные на рис. 4 примеры соответствуют дискретной модели второго рода (см. таблицу) с той оговоркой, что структура реакционной волны внутри очага, очевидно, сильно отличается от классической структуры гомогенной волны горения.

### 2.3. Горение макроскопически гетерогенных СВС-систем

Особый класс гетерогенных СВС-систем представляют системы, собранные из малых, но вполне макроскопических ( $\approx 1$  мм) горючих фрагментов. Часто такие образцы изготавливают для модельных экспериментов. Например, в работе [50] исследовалось горение системы тонких дисков состава  $Ti + 0.6Si$ , подвешенных на тонких проволочках один над другим таким образом, что между дисками существовал тонкий газовый зазор. После зажигания и сгорания верхнего диска тепло от него передавалось (излучением и теплопроводностью в газовой прослойке) к следующему диску, он сгорал и зажигал следующий и т. п. Таким образом, составленный из дисков образец моделировал в макромасштабе дискретную модель горения второго рода. Предполагалось, что при уменьшении толщины зазора между дисками режим горения перейдет в квазигомогенный. Однако результаты экспериментов показали, что даже при уменьшении зазора до 0.2 мм, а затем и до нуля (диски просто плотно укладывались друг на друга и поджигались давлением 90 кПа), горение оставалось микрогетерогенным [51]. Так путем экстраполяции макроскопической модельной системы в область микро размеров было показано, что дискретный режим горения безгазовых СВС-систем существует и в традиционных порошковых смесях.

Некоторые механически активированные СВС-составы, например  $Ni-Al$ , также оказались удобной модельной системой для изучения дискретных режимов безгазового горения. После обработки смесей порошков пластичных металлов в планетарных мельницах образуются слоистые композитные частицы. Размер такой частицы может достигать порядка 1 мм, но внутри нее компоненты перемешаны в виде субмикронных слоев. Таким образом, такая частица представляет собой реакционную ячейку, соответствующую дискретной модели второго рода. Изучение горения порошковых образцов, спрессованных из механически струк-

турированных композитных частиц, с помощью высокоскоростной видеосъемки [52] показало, что горение происходит по дискретной модели второго рода. Локальные «скачки» фронта горения соответствуют сгоранию частицы, а остановки фронта — времени, необходимому для передачи горения от одной частицы к другой, соседней. Продолжительность остановок примерно на порядок превосходит время сгорания частицы даже в хорошо спрессованных образцах.

Интересное направление, сложившееся в последние годы, — это использование кусочков многослойных реакционных нанопленок в качестве макроскопических реакционных ячеек. Многослойные реакционные нанопленки получают, как правило, послойным магнетронным осаждением реагентов в вакууме; они горят со скоростью до нескольких десятков метров в секунду благодаря нанометровой толщине реакционных слоев (см., например, [53]). Механизм этого процесса пока не совсем ясен, но можно с большой долей уверенности утверждать, что волна безгазового горения распространяется в нанофольгах в соответствии с квазигомогенным механизмом. Очень высокая скорость горения подходит не для всех целей, поэтому в работе [54] был разработан способ уменьшения средней скорости горения путем использования фрагментов реакционных нанопленок в виде чешуек длиной порядка 0.1 мм, шириной около 0.05 мм и толщиной несколько микрометров. С этой целью многослойная реакционная нанопленка  $Ni/Al$  осаждалась на квадратную металлическую сетку. После отделения пленки от подложки она распадалась на чешуйки по размерам ячеек сетки. Из этих чешуек (в свободной засыпке) получали дискретную реакционную среду. Было экспериментально показано, что средняя скорость горения дискретной среды может быть в 200 раз меньше скорости горения цельной пленки. Очевидно, что снижение скорости обусловлено задержками волны горения на контактах между чешуйками. Математическая модель, разработанная для описания горения среды, составленной из кусочков многослойных пленок [55], включает в себя элементы квазигомогенной модели и дискретной модели второго рода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы, происходящие на микро-скопическом уровне в волнах гетерогенного горения,

являются привлекательным объектом исследования как для теоретиков, так и для экспериментаторов. Понимание этих процессов и явлений необходимо для эффективного управления параметрами распространения фронта волны реакции, создания реакционных составов с заданными и строго воспроизводимыми характеристиками горения. Изложенный в работе анализ проблемы показал, что для решения этой задачи применялись разные модели, включая осредненные квазигомогенные и дискретные. Можно констатировать, что имеющиеся на сегодня экспериментальные данные по горению порошковых безгазовых реакционных систем находят наиболее полное объяснение в рамках микрогетерогенных (дискретных) моделей горения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 204, № 5. — С. 1139–1142.
2. Хайкин Б. И. К теории волн горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии / под ред. А. Г. Мержанова. — Черноголовка, 1975. — С. 227–244.
3. Merzhanov A. G., Khaikin B. I. Theory of combustion waves on homogeneous media // Prog. Energy Combust. Sci. — 1988. — V. 14. — P. 1–98.
4. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. М. Теория теплового распространения пламени // Журн. физ. химии. — 1938. — Т. 12, № 1. — С. 100–105.
5. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. — 1942. — Т. 12, № 11/12. — С. 498–524.
6. Merzhanov A. G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of research and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials. — New York: VCH Publ. Inc., 1990. — P. 1–53.
7. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
8. Varma A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S., Hwang S. Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications // Adv. Chem. Eng. — 1998. — V. 24. — P. 79–226.
9. Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Discrete reaction waves: gasless combustion of solid powder mixtures // Prog. Energy Combust. Sci. — 2008. — V. 34, N 3. — P. 377–416.
10. Rogachev A. S., Baras F. Macrokinetics of combustion in heterogeneous media: Comparative analysis of homogeneous, layered and cellular models // Combustion of Heterogeneous Systems: Fundamentals and Applications for Materials Synthesis / A. S. Mukasyan, K. S. Martirosyan (Eds). — Transworld Research Network, India, 2007. — Ch. 2. — P. 41–65.
11. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. — М.: Физматлит, 2012.
12. Рогачев А. С., Мержанов А. Г. К теории эстафетного механизма распространения волны горения в гетерогенных средах // Докл. АН. — 1999. — Т. 365, № 6. — С. 788–791.
13. Рогачев А. С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 2. — С. 38–47.
14. Рашковский С. А. Очаговое горение гетерогенных конденсированных смесей. Тепловая перколяция // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 1. — С. 41–54.
15. Rashkovskiy S. A., Kumar G. M., Tewari S. P. One-dimensional discrete combustion waves in periodical and random systems // Combust. Sci. Technol. — 2010. — V. 182, N 8. — P. 1009–1028.
16. Bharath N. T., Rashkovskiy S. A., Tewari S. P., Gundawar M. K. Dynamical and statistical behavior of discrete combustion waves: A theoretical and numerical study // Phys. Rev. E. — 2013. — V. 87. — 042804 (1–15).
17. Rogachev A. S., Marchenko L. M., Eshina O. B. The study of a heterogeneous microstructure of an SHS wave // Second Intern. Symp. on SHS, Honolulu, Hawaii, 1993. — P. 137.
18. Hwang S., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Varma A. Combustion wave microstructure in gas-solid reaction systems: experiment and theory // Combust. Sci. Technol. — 1997. — V. 123. — P. 165–184.
19. Astepchik A. S., Podvoisky E. P., Chebotko I. S., Khusid B. M., Merzhanov A. G., Khina B. B. Stochastic model for a wavelike isothermal reaction in condensed heterogeneous systems // Phys. Rev. E. — 1993. — V. 47, N 3. — P. 19–26.
20. Мержанов А. Г., Кришеник П. М., Шкадинский К. Г. Модель поперечного распространения пламени в чередующихся слоях горючего и инертного вещества // Докл. АН. — 2001. — Т. 380, № 3. — С. 323–327.
21. Кришеник П. М., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г. Нестационарные режимы превращения многослойных гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 3. — С. 70–79.
22. Кришеник П. М., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г. Режимы фронтального превращения высокоэнергетических структурирован-

- ных гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 2. — С. 51–61.
23. **Krishenik P. M., Rogachev S. A., Shkadinsky K. G.** Combustion of multilayer systems with random layer thickness distribution: Mathematical modeling // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2012. — V. 21, N 2. — P. 83–85.
  24. **Rabinovich O. S., Grinchuk P. S., Khina B. B., Belyaev A. V.** Percolation combustion: is it possible in SHS? // Intern. J. of SHS. — 2003. — V. 11, N 3. — P. 257–270.
  25. **Гринчук П. С., Рабинович О. С.** Перколяционный фазовый переход при горении гетерогенных смесей // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 41–53.
  26. **Goroshin S., Lee J. H., Shoshin Yu.** Effect of the discrete nature of the heat sources on flame propagation in particulate suspensions // Proc. Combust. Inst. — 1998. — V. 26. — P. 743–749.
  27. **Bidabadi M., Zadsirjan S., Mostafavi S. A.** Radiation heat transfer in transient dust cloud flame propagation // J. Loss Prevent. Process Ind. — 2013. — V. 26. — P. 862–868.
  28. **Kochevets S., Buckmaster J., Jackson T. L., Hegab A.** Random packs and their use in modeling heterogeneous solid propellant combustion // J. Propul. Power. — 2001. — V. 17, N 4. — P. 883–891.
  29. **Gallier S., Hiernard F.** Microstructure of composite propellants using simulated packings and X-ray tomography // J. Propul. Power. — 2008. — V. 24, N 1. — P. 147–150.
  30. **Мержанов А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия, современные проблемы. — М.: Химия, 1983. — С. 8–44.
  31. **Rogachev A. S.** Macrokinetics of gasless combustion: the old problems and new approaches // Intern. J. of SHS. — 1997. — V. 6, N 2. — P. 215–242.
  32. **Kachelmyer C. R., Varma A., Rogachev A. S., Sytshev A. E.** Influence of reaction mixture porosity on the effective kinetics of gasless combustion synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. — 1998. — V. 37, N 6. — P. 2246–2249.
  33. **Новожилов Б. В.** Нестационарное горение твердых ракетных топлив. — М.: Наука, 1973.
  34. **Matkowsky B. J., Sivashinsky G. I.** Propagation of a pulsating reaction front in solid fuel combustion // SIAM J. Appl. Math. — 1978. — V. 35. — P. 465–469.
  35. **Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.** Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. — 1971. — Т. 7, № 1. — С. 19–28.
  36. **Рогачев А. С., Шкиро В. М., Чаусская И. Д., Швецов М. В.** Безгазовое горение в системе титан — углерод — никель // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 6. — С. 86–93.
  37. **Рогачев С. А.** Математическое моделирование горения структурно неоднородных сред при фильтрационном подводе активных газов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Черноголовка, 2013.
  38. **Левашов Е. А., Богатов Ю. В., Миловидов А. А.** Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан — углерод // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 27, № 1. — С. 88–93.
  39. **Merzhanov A. G., Rogachev A. S.** Structural macrokinetics of SHS processes // Pure Appl. Chem. — 1992. — V. 64, N 7. — P. 941–953.
  40. **Rogachev A. S., Shugaev V. A., Khomenko I. A., Varma A., Kachelmyer C.** On the mechanism of structure formation during combustion synthesis of titanium silicides // Combust. Sci. Technol. — 1995. — V. 109, N 1–6. — P. 53–70.
  41. **Мержанов А. Г., Мукасян А. С., Рогачев А. С., Сычев А. Е., Хванг С., Варма А.** Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых системах (на примере горения системы  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ ) // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 6. — С. 68–81.
  42. **Mukasyan A. S., Hwang S., Rogachev A. S., Sytchev A. E., Merzhanov A. G., Varma A.** Combustion wave microstructure in heterogeneous gasless systems // Combust. Sci. Technol. — 1996. — V. 115. — P. 335–353.
  43. **Рогачев А. С., Мукасян А. С., Варма А.** Микроструктура самораспространяющихся волн экзотермических реакций в гетерогенных средах // Докл. АН. — 1999. — Т. 366, № 6. — С. 777–780.
  44. **Varma A., Mukasyan A. S.** Combustion synthesis of advanced materials: fundamentals and applications // Korean J. Chem. Eng. — 2004. — V. 21, N 2. — P. 527–536.
  45. **Hwang S., Mukasyan A. S., Varma A.** Mechanism of combustion wave propagation in heterogeneous reaction systems // Combust. Flame. — 1998. — V. 115. — P. 354–63.
  46. **Кочетов Н. А., Рогачев А. С., Мержанов А. Г.** О причинах тепловой микронеоднородности волны СВС // Докл. АН. — 2003. — Т. 389, № 1. — С. 65–67.
  47. **Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Varma A.** Microstructural mechanism of combustion in heterogeneous reaction media // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28. — P. 1413–1419.
  48. **Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Mercedes M., Varma A.** Microstructural correlations between reaction medium and combustion wave propagation in heterogeneous systems // Chem. Eng. Sci. — 2004. — V. 59. — P. 5099–5105.
  49. **Вадченко С. Г., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Твердопламенное горение тонких пленок // Докл. АН. — 2006. — Т. 408, № 2. — С. 211–213.

50. **Вадченко С. Г.** Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков с зазором) // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 42–50.
51. **Вадченко С. Г.** Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков без зазора) // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 1. — С. 49–53.
52. **Рогачев А. С., Кочетов Н. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А., Гринчук П. С., Рабинович О. С., Сачкова Н. В., Бернар Ф.** Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. Ч. I: Высокоскоростная микровидеосъемка состава Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 61–70.
53. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 3–30.
54. **Fritz G. M., Jores H., Weihs T. P.** Enabling and controlling slow reaction velocities in low-density compacts of multilayer reactive particles // Combust. Flame. — 2011. — V. 158, N 6. — P. 1084–1088.
55. **Sraj I., Vohra M., Alawieh L., Weihs T. P., Knio O. M.** Self-propagating reactive fronts in compacts of multilayered particles // J. Nanomater. — 2013. — 198096. — <http://dx.doi.org/10.1155/2013/198096>.

*Поступила в редакцию 16/VI 2014 г.*

---