

9. Бек Дж., Блакуэлл Б., Сент-Клэр Ч. мл. Некорректные обратные задачи теплопроводности/Пер. с англ.— М.: Мир, 1989.— 312 с.
10. Алифанов О. М. Обратные задачи теплопроводности.— М.: Машинное строительство, 1988.— 280 с.
11. Коздоба Л. А., Круковский П. Г. Методы решения обратных задач теплопереноса.— Киев: Наук. думка, 1982.— 360 с.
12. Пехович А. П., Жидких В. М. Расчеты теплового режима твердых тел.— Л.: Энергия, 1976.— 352 с.

г. Сергеев Посад

Поступила в редакцию 8/1 1992,
после доработки — 30/IX 1992

УДК 541.126

И. Н. Дорожевец, Е. П. Костогоров

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В СВС-СИСТЕМАХ С УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОВОГО ТРАНСПОРТА

На основании модели реагирования компонентов, позволяющей учитывать изменение поверхности контакта, анализируется влияние на температуру воспламенения переноса одного из компонентов к поверхности другого. Найдено, что химический газовый транспорт переводит процесс реагирования от воспламенения в центре объема к зажиганию от стенки реактора. При этом в реакторе существуют две области, разграниченные кривой равновесных концентраций соединения-переносчика транспортируемого компонента. В одной из областей образуется и накапливается соединение-переносчик, в другой выделяется этот компонент на свободной поверхности другого. Замкнутость пространства реактора и диффузия из одной области в другую позволяют создать сверхравновесные концентрации соединения-переносчика в области осаждения.

В последнее время появились работы, посвященные получению промышленных материалов в условиях теплового взрыва [1, 2]. Выбор такого способа имеет ряд преимуществ перед традиционным методом проведения синтеза соединений в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Главное из них — большая управляемость процессом реагирования компонентов, которая осуществляется регулированием подачи тепла в реакционный объем. Теоретические основы теплового взрыва в условиях программированного нагрева и использование полученных данных как методологической базы для изучения кинетики химических реакций анализируются в работе [3].

Тепловой взрыв по своей сути охватывает не только объемное реагирование при равномерном распределении температуры по реакционному объему. В зависимости от параметров процесса возможны зажигание от стенок, распространение волны горения от стенок к центру, воспламенение в центре реакционного объема при значительном повышении начальной температуры за счет теплопередачи. Для выбранной реакционной смеси переход от одного режима к другому часто удается осуществить изменением темпа нагрева или увеличением размера реакционного объема [4].

Другим способом управления режимами теплового взрыва может стать химический транспорт, способный обеспечить перенос одного из реагентов к поверхности другого. Задача о влиянии активных химических добавок на горение гетерогенных конденсированных систем рассмотрена в работе [5]. Возможность переноса была связана с образованием газообразного соединения-переносчика, «выхода» его концентрации на равновесную кривую и дальнейший распад на газ-переносчик и переносимый металл на свободной поверхности другого компонента.

Важное отличие рассматриваемого в настоящей работе теплового взрыва от горения заключается в замкнутости реакционного объема.

В этом случае повышение концентрации газообразного соединения-переносчика может определяться не столько кинетикой химических реакций образования и разложения, сколько диффузией из других областей реакционного объема. Это может привести к сложному характеру распределения температуры при программированном нагреве внешней среды. В качестве такового в дальнейшем будет рассматриваться линейный закон роста температуры.

Согласно модели, предложенной в [5], запишем уравнения для температуры и реакционной диффузии с учетом изменяющейся поверхности контакта $S(t)$

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (\rho Q/V_t) \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{S(t)} y(t, S', z) dS', \quad (1)$$

$$z = 0: \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha (T - T_s), T_s = T_0 + bt,$$

$$z = L: \frac{\partial T}{\partial z} = 0;$$

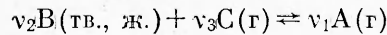
$$\frac{dy^{\circ}(t, S, z)}{dt} = D^0 \exp(-E/RT) \exp(-fy), \quad 0 \leq S' \leq S(t), \quad (2)$$

$$y(t, S', z) = 0 \quad (3)$$

$$\text{при } S' > S(t), \int_0^{S(t)} y dS' \leq V_t.$$

Здесь D^0 , E , f — предэкспонент, энергия активации и фактор торможения реакционной диффузии продуктом реакции; α — коэффициент теплоотдачи; r — полуразмер реакционной полости; T_0 — начальная температура; T_s — температура стенки; b — скорость нагрева; L — полуширина реакционного объема.

Уравнение для концентрации газообразного соединения-переносчика A в соответствии с реакцией



рассмотрим в виде

$$\frac{dp}{dt} = D_r \frac{d^2 p}{dz^2} + k_+(T)(p_0 - p) - k_-(T)p,$$

где $p_0 = \text{const}$ — общее давление; p — парциальное давление соединения A ; D_r — коэффициент диффузии в газе; $k_+(T) = k_+^0 \exp(-E_+/RT)$; $k_-(T) = k_-^0 \exp(-E_-/RT)$.

Введем следующие безразмерные параметры:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{E(T_r - T_0)}{RT_r^2}, \quad \eta = \frac{y}{y_i}, \quad s(\tau) = \frac{S(t)}{S_t}, \quad \Theta = \frac{E(T - T_r)}{RT_r^2},$$

$$T_r = T_0 + \frac{Q}{c}, \quad m = fy_t, \quad \tau = t/t^*,$$

$$\varphi = z/z^*, \quad t^* = \frac{y_i^2}{D(T_r)}, \quad s' = \frac{S'}{S_t},$$

$$D(T_r) = D^0 \exp(-E/RT_r), \quad z^* = \sqrt{at^*},$$

$$a = \lambda/c\rho, \quad \beta = RT_r/E, \quad \text{Bi} = \alpha z^*/\lambda, \quad \alpha_1 = E_+/E, \quad \alpha_2 = E_-/E.$$

$$c = \frac{p}{p_0}, \quad w_1 = \frac{a}{D_r}, \quad w_2 = t^* k_+(T_r), \quad K_p = \frac{k_-(T_r)}{k_+(T_r)^2}$$

$$r = L/z^*, \quad \nabla = \frac{hEt^*}{RT_r^2}.$$

Параметр y_i служит масштабом для реакционной диффузии (см. [5]).

Запишем систему (1) — (3) в безразмерном виде

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{s(t)} \eta ds', \quad (4)$$

$$\varphi = 0: \frac{\partial \Theta}{\partial \varphi} = \text{Bi} (\Theta - \Theta_s), \quad \Theta_s = -\frac{i}{\gamma} + v\tau,$$

$$\varphi = r: \frac{\partial \Theta}{\partial \varphi} = 0,$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \exp(-m\eta) \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \beta\Theta}\right), \quad s' < s(t), \quad \int_0^{s(t)} \eta ds' < 1, \quad (5)$$

$$\eta = 0 \quad \text{при} \quad s_t > s' < s(\tau),$$

$$\frac{dc}{d\tau} = w_1^{-1} \frac{d^2 c}{dz^2} + w_2 \exp\left(\frac{\alpha_1 \Theta}{1 + \beta\Theta}\right) \left[1 - c - K_p c \exp\left(\frac{(\alpha_2 - \alpha_1) \Theta}{1 + \beta\Theta}\right)\right]. \quad (6)$$

Выражение (6) можно переписать так:

$$\frac{dc}{d\tau} = w_1^{-1} \frac{d^2 c}{dz^2} + w_2 \exp\left(\frac{\alpha_1 \Theta}{1 + \beta\Theta}\right) ((c_{eq} - c)/c_{eq}), \quad (7)$$

где c_{eq} — равновесная концентрация соединения-переносчика при температуре Θ :

$$c_{eq} = 1 / \left[1 + K_p \exp\left(\frac{(\alpha_2 - \alpha_1) \Theta}{1 + \beta\Theta}\right)\right], \quad (8)$$

w_1 — отношение характерных времен диффузионной и тепловой релаксаций; w_2 — отношение характерных времен тепловыделения и образования газообразного соединения. Перенос металла будет происходить только при $c_{eq} < c$.

Связь между изменением поверхности контакта через изменение температуры Θ и концентрации c представляется в виде

$$\Delta s_1 = \left[s_0 + \left(\frac{1}{1 - \exp(-k)}\right)(1 - s_0) - s\right] L \Delta \left(\frac{c}{1 + \beta\Theta}\right), \quad (9)$$

где $L = n \frac{\Pi}{1 - \Pi} \frac{\rho(p_0, T_r)}{\rho_B} \frac{S_1}{S_2}$; $n = v_2 \mu_B / v_1 \mu_A$; S_1/S_2 — отношение удельной поверхности реагента, на которую происходит осаждение, к удельной поверхности всей смеси; Π — пористость системы; μ_A, μ_B — молекулярные массы соединений А и В; $\rho(p_0, T_r)$ — плотность соединения А при давлении p_0 и температуре горения T_r ; ρ_B — плотность осаждаемого элемента В; k — объемная доля В, необходимая для закрытия всей поверхности [5].

Параметр L определяется внешними условиями, при которых происходит транспорт одного из реагентов к поверхности другого: внешнее давление p_0 , пористость смеси Π , доля поверхности, на которую происходит осаждение, S_1/S_2 .

Из уравнения (7) следует, что изменение концентрации c обусловлено двумя факторами: диффузией из соседних точек пространства и собственно за счет образования или разложения соединения-переносчика. В конкретной точке пространства значение c может оставаться постоянным и значительно превышать равновесную концентрацию для данной температуры. Однако при этом уменьшение c (скорость разложения превосходит скорость образования) будет компенсироваться диффузией от соседних участков. Чем большую сверхравновесную концентрацию будет способна обеспечить диффузия, тем большее количество c будет разлагаться на переносимый металл и газ-переносчик в единицу времени. Такой эффект сверхравновесности должен привести к быстрому закрыванию всей поверхности. Поэтому формула (9) для изменения поверхности

контакта должна быть преобразована к виду

$$\Delta s = \left[s_0 + \left(\frac{1}{1 - \exp(-k)} \right) (1 - s_0) - s \right] L \Delta \left(\frac{c'}{1 + \beta \Theta} \right), \quad (10)$$

c' определяется при $c_{eq} < c$ из уравнения

$$\left. \frac{\partial c'}{\partial t} \right|_c = w_2 \exp \left(\frac{\alpha_1 \Theta}{1 + \beta \Theta} \right) ((c_{eq} - c)/c_{eq}). \quad (11)$$

Таким образом, выражения (4), (5), (7), (10) образуют полную систему для анализа переноса в условиях теплового воспламенения.

Для анализа выбраны следующие параметры: $\gamma = 0,132$; $\beta = 0,115$, $\alpha_1 = 0,3$, $\alpha_2 = 0,6$, $K_p = 3$, $f = 4$, $Bi = 0,2$, $w_1 = 0,1$. Параметр r определяет размер системы. При малых r температура во всех точках реакционного объема практически одинакова до момента воспламенения. При увеличении r процесс переходит в режим зажигания. Предполагается, что воспламенение имело место при условии превышения температурой смеси температуры внешней среды.

На рис. 1 представлены результаты по влиянию переноса одного из компонентов при различных значениях параметра w_2 . При $r = 10$ процесс протекает в режиме теплового взрыва, когда температура смеси выше температуры среды в центре реакционного объема. Две крайние линии, определяющие область влияния химического транспорта, находились для $s_0 = 0,6$ и 1. На рис. 2 показано характерное для этого случая изменение температуры. В этом случае транспорт не изменяет характер процесса, температура воспламенения и время задержки с ростом w_2 стремятся к величинам, соответствующим значениям при $s_0 = 1$.

Для дальнейшего анализа выбрано $r = 40$, при котором без учета переноса для $s_0 = 0,6$ процесс проходил в режиме воспламенения, а для $s_0 = 1$ имело место зажигание от стенки, образовывалась волна горения, движущаяся к центру, и дальнейшее воспламенение в центре объема. На рис. 3 первый максимум кривой температуры среды означает формирование волны горения, второй — воспламенение в центре объема. Для чисто объемного воспламенения при $s_0 = 0,6$ кривая максимальной температуры пересекает кривую нагрева только один раз, как в случае, показанном на рис. 2.

На рис. 4 область влияния транспорта определяется температурой воспламенения без участия транспорта при $s_0 = 0,6$ и 1. При участии транспорта поверхность контакта в первую очередь увеличивается в области реакционного объема, непосредственно прилегающей к стенке. Здесь температура смеси быстро возрастает, приводя к формированию волны горения. При росте w_2 осаждение расширяет поверхность контакта гораздо быстрее, режим взаимодействия все больше переходит от воспламенения к зажиганию от стенки.

Влияние w_2 на вид кривых максимальной температуры показано на рис. 5. При малых темпах нагрева разница в значениях w_2 становится менее существенной, температуры воспламенения для $w_2 = 1$ и 5 почти совпадают. Этот факт можно объяснить следующим образом. При малых ∇ транспорт успевает обеспечить полную поверхность контакта до достижения температур, при которых начинается заметное тепловыделение. При больших ∇ время выхода на равновесие начинает играть более существенную роль, поэтому разница между температурами воспламенения увеличивается. Для $w_2 = 1$ процесс реагирования при $\nabla = 0,02$ переходит от режима зажигания от стенки к режиму воспламенения в центре объема. Это объясняется тем, что первый максимум Θ расположен ниже кривой нагрева.

При внешнем линейном нагреве реакционного объема распространение температуры имеет сложный характер, возле стенок она выше, чем в центре объема. Согласно (8), равновесные значения концентрации будут соответствовать распределению температуры в каждый момент времени. В этом случае кривая равновесных концентраций будет делить все

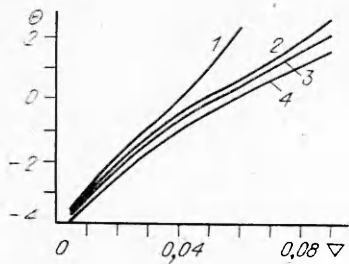


Рис. 1. Температуры воспламенения при $w_2 = 0$ (1, 4), 1 (2), 5 (3), $s_0 = 0,6$ (1-3), 1 (4) и $r = 10$.

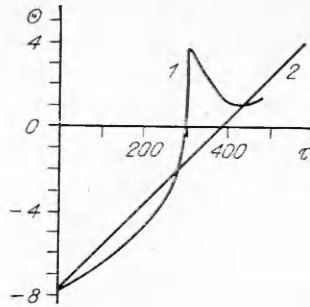


Рис. 2. Изменение максимальной температуры среды (1) и температуры внешней среды (2) от времени τ при $r = 10$, $v = 0,02$, $w_2 = 1$, $s_0 = 0,6$.

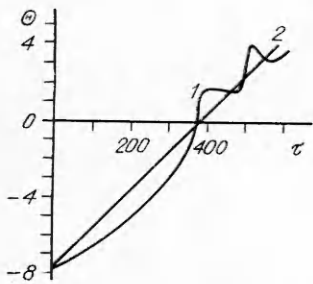


Рис. 3. Изменение максимальной температуры среды (1) и температуры внешней среды (2) от времени τ при $r = 40$, $v = 0,02$, $w_2 = 0$, $s_0 = 1$.

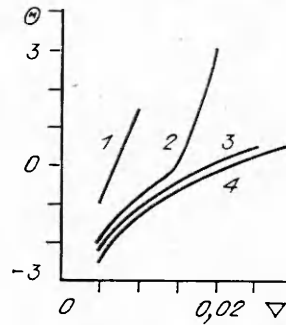


Рис. 4. Температуры воспламенения при $w_2 = 0$ (1, 4), 1 (2), 5 (3), $s_0 = 0,6$ (1-3), 1 (4) и $r = 40$.

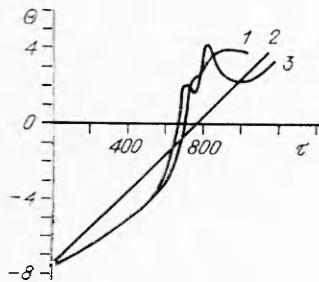


Рис. 5. Изменение максимальной температуры среды от времени τ при $w_2 = 1$ (1) и 5 (3); $r = 40$, $\nabla = 0,01$, $s_0 = 0,6$ (2 — температура внешней среды).

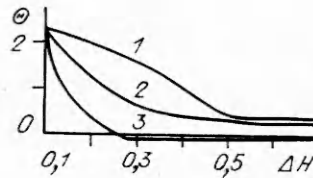


Рис. 6. Зависимость температуры воспламенения от ΔH . $w_2 = 1$, $r = 40$, $\nabla = 0,015$, $\alpha_1 = 0,3$; $w_1 = 1$ (1), 0,01 (2) и 0,1 (3).

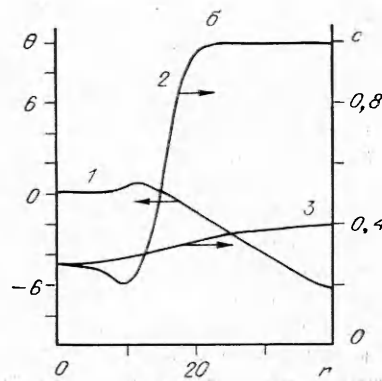
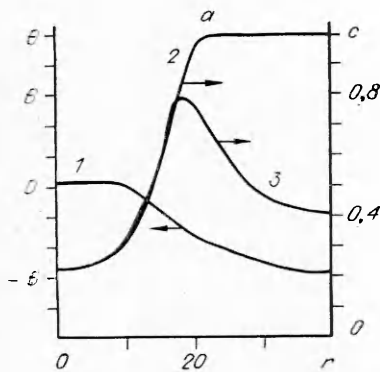


Рис. 7. Поведение температуры (1) и концентрации (3) в момент воспламенения. $a - w_1 = 0,01$; $b - w_1 = 1$; 2 — c_{eq} .

пространство реакционного объема на две области: $c < c_{ср}$ и $c > c_{ср}$. В первой, где скорость реакции образования превосходит скорость реакции разложения, переноса нет. Осаждение происходит во второй области, где скорость образования меньше скорости разложения. Таким образом, во второй области образуется газообразное соединение-переносчик, которое с помощью диффузии переносится в первую область, где и разлагается. Такое разложение тем эффективнее, чем больше превышение текущей концентрации равновесного значения при данной температуре. Относительное расположение указанных областей будет зависеть от изменения температуры в смеси и параметров реакций.

Один из основных параметров реакции — величина ΔH , характеризующая зависимость равновесной концентрации от температуры. Чем больше ΔH , тем уже интервал температуры основного изменения равновесной концентрации и тем легче создание сверхравновесного состояния в области разложения. Вместе с тем основной способ создания сверхравновесного состояния — диффузия из области образования в область разложения.

На рис. 6 представлены данные по зависимости $\Theta(\Delta H)$, где w_1 — отношение характерных времен диффузионной и тепловой релаксаций. Важная особенность полученных результатов состоит в том, что при увеличении w_1 температура воспламенения проходит через минимум. Такое поведение связано с особенностями переноса в замкнутом объеме при линейном нагреве внешней среды.

Величины Θ при $\Delta H = 0,5$ для $w_1 = 1$ и $w_1 = 0,01$ практически совпадают и равны соответственно 0,5 и 0,4. Это связано с тем, что расширить поверхность контакта между реагентами можно двумя способами. С одной стороны, количество осаждаемого вещества зависит от разницы между максимальной концентрацией газообразного соединения-переносчика и равновесной концентрацией, соответствующей температуре воспламенения. С другой стороны, разница между сверхравновесной концентрацией и равновесной при данной температуре в области разложения может поддерживаться диффузией из области образования. Замкнутость реакционного объема делает такой процесс переноса эффективным.

На рис. 7 показано поведение температуры и концентрации в момент воспламенения при $\Delta H = 0,5$. Из рис. 7, а видно, что разность между максимальной и минимальной концентрациями во всем реакционном объеме мала, между тем диффузия создает сверхравновесную концентрацию в области разложения. Такая концентрация и высокая температура приводят к эффективному осаждению. Внешне весь процесс напоминает движение волны горения по подготовленной поверхности контакта. На рис. 7, б осаждение обеспечивается большой разницей в концентрациях газообразного соединения-переносчика в области разложения. Здесь реальная концентрация практически совпадает с кривой равновесных значений в области разложения.

Сравнение этих двух случаев показывает, что диффузия, с одной стороны, создает сверхравновесное состояние, увеличивающее интенсивность осаждения, а с другой — отток соединения уменьшает перепад концентраций, также способствующий осаждению. Для $w_1 = 0,1$ низкая температура воспламенения обусловлена согласованием этих двух факторов.

Из проведенного анализа о влиянии химического транспорта можно сделать ряд выводов. Участие транспорта усиливает тепловую неравномерность в реакционном объеме. В зависимости от параметров процесса возможен переход от режима воспламенения в центре объема к режиму зажигания от стенки. Рассматриваемый процесс можно использовать для нанесения защитных покрытий. Его основное преимущество перед нанесением покрытий в режиме горения заключается в возможности создания в определенных областях объема сверхравновесного состояния, эффективно способствующего осаждению переносимого компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Phipps K. A., Munir Z. A., Holt J. B. // J. of Material Sci.— 1987.— 22.— P. 159—169.
2. Wang L. L., Munir Z. A., Holt J. B. // Metallurgical Trans. B.— 1990.— 21B — P. 567—577.
3. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Штейнберг А. С. и др. Методологические основы изучения кинетики химических реакций в условиях программированного нагрева. Репринт.— Черноголовка. 1979.
4. Барзыкин В. В. // Тепломассообмен в процессах горения.— Черноголовка. 1980.
5. Дорожков И. Н., Штеessel Э. А. Роль поверхности контакта при горении гетерогенных конденсированных систем // ФГВ.— 1991.— 27, № 6.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 20/XI 1992

УДК 621.3.0.42.15

А. В. Комаров, П. Б. Авакян, М. Д. Нерсесян

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

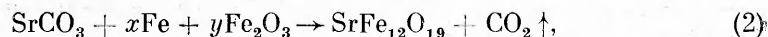
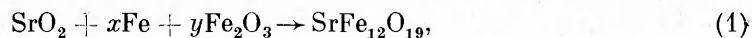
Исследованы закономерности распространения фронта горения и влияние некоторых факторов (соотношение исходных компонентов, относительная плотность синтезируемых образцов, избыточное давление кислорода и размер частиц порошка железа) на температуру и скорость горения в системах Fe — Fe₂O₃ — SrO₂ — O₂ и Fe — Fe₂O₃ — SrCO₃ — O₂. Показано, что, варьируя указанными факторами, можно реализовать различные условия синтеза. Установлено, что СВС-технология порошков гексаферрита стронция позволяет получить изделия с высокими электрофизическими характеристиками.

Магнитотвердые ферриты в последнее десятилетие нашли широкое применение во многих отраслях науки и техники [1]. Среди таких материалов ферриты на основе оксида стронция занимают особое положение из-за высокой коэрцитивной силы и электросопротивления. Технология производства ферритов долгое время практически не изменялась и основывалась на печном синтезе, который имеет ряд недостатков: продолжительность процесса, энергоемкость, использование сложного, дорогостоящего оборудования и т. д. Недостатки, присущие традиционной технологии, удается частично исключить при применении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который успешно применяется при синтезе оксидов, боридов, силицидов и других материалов [2—4].

Методика эксперимента

Сырье, применяемое при синтезе ферритов, должно обеспечивать стабильность химического состава и высокое качество продуктов, оно должно быть доступным и удобным при работе. В промышленности обычно применяется оксид железа, который использовался и в данной работе (горючее — порошок железа, окислитель — кислород). Что касается стронцийсодержащего компонента, то наиболее перспективны с этой точки зрения — карбонат (SrCO₃) и пероксид стронция (SrO₂). Применение оксида стронция (SrO) в составе шихты нежелательно из-за его высокой гигроскопичности.

Таким образом, синтез гексаферрита стронция в настоящей работе осуществляли в режиме СВС по двум схемам:



где $2 < x < 7$; $5 > y > 2,5$. Все используемые реактивы были квалифика-