

**МИКРОСТРУКТУРА ФРОНТА ГОРЕНИЯ  
В ГЕТЕРОГЕННЫХ БЕЗГАЗОВЫХ СРЕДАХ  
(НА ПРИМЕРЕ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ 5Ti+3Si)**

УДК 536.46:621.762

А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян, А. С. Рогачев,  
А. Е. Сычев, С. Хванг\*, А. Варма\*

Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черноголовка  
\* Университет Нотр Дам, 46556 Нотр Дам, Индиана, США

*Новый экспериментальный метод исследования процесса распространения волны безгазового горения с использованием высокоскоростной микровидеозаписи, компьютерной регистрации и обработки видеоизображений позволил определить условия существования микрогетерогенного режима горения. Распространение волны горения по образцам пористостью более 45–50 % протекает хаотическими скачками. В течение периода задержки между этими скачками происходит прогрев следующего слоя (или элементарной ячейки). При этом размер зоны прогрева соизмерим с размером частиц (~ 100 мкм). При увеличении плотности образцов процесс описывается классическими зависимостями распространения гомогенной волны горения. В этом случае размеры зоны прогрева и зоны реакции много больше размера частиц.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Обычно в исследованиях волн горения в смесях порошков используют квазигомогенные представления [1–3]. Полагается, что ширина зоны горения (прогретого слоя,  $x_T$ ) намного больше масштаба гетерогенности (характерного размера частиц,  $d$ ):

$$x_T = a/U \gg d, \quad (1)$$

где  $a$  — коэффициент температуропроводности реакционной среды,  $U$  — линейная скорость горения (скорость перемещения фронта). Это означает, что реагирующие частицы можно представить как точечные источники тепла, число которых в зоне горения велико, и для описания процесса корректно использовать гомогенные представления об усредненной кинетике тепловыделения и о тепловых потоках, как в классической теории распространения пламени [4]. При этом считается, что поверхность фронта горения плоская (адиабатические режимы) либо выпуклая (при наличии теплопотерь). Однако экспериментально этот вопрос не исследовался, и остается неясным, в какой мере при горении реальных дисперсных систем квазигомогенные представления реализуются.

В данной работе впервые проведено экспериментальное изучение микроструктуры волны горения в гетерогенной конденсированной среде с помощью микровидеосъемки, позволившее судить о выполнении условия (1) и обнаружить существенно гетерогенные режимы этого процесса.

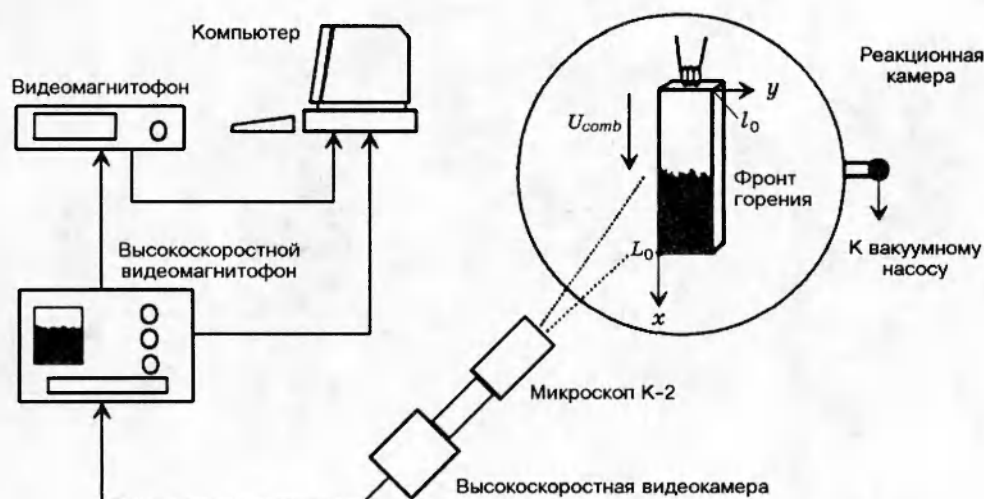


Рис. 1. Схема эксперимента

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основе экспериментального исследования микроструктуры волны горения в гетерогенных средах лежит метод высокоскоростной (до 1000 кадр/с) видеосъемки процесса горения [5, 6] через длиннофокусный микроскоп, позволяющий достигать  $\sim 1000$ -кратного увеличения. На рис. 1 показана схема эксперимента. Образцы, спрессованные из шихты требуемого состава в виде параллелепипедов ( $l_0 \times L_0 \times h_0 = 10 \times 30 \times 10$  мм) или в специальных тиглях в насыпном виде ( $10 \times 40 \times 10$  мм), помещались в реакционную камеру, конструкция которой обеспечивает предварительное вакуумирование объема и его заполнение инертной или реакционной газовой средой. Через кварцевое окно, расположенное на верхней крышке камеры, с помощью длиннофокусного микроскопа (К-2, Infinity Photo-Optical Company) проводилась настройка на резкость изображения выбранного участка образца с необходимым увеличением. Контроль за качеством изображения осуществлялся на экране телевизора (через высокоскоростную видеокамеру EktraPro 1000 Imager and Processor, Kodak) и на экране компьютера. Инициирование процесса горения источником типа Sorennsen Model DCR20-115, а также синхронизация этого процесса с процессом видеосъемки осуществлялись через компьютер с помощью управляющей платы типа Model NB-MIO-16L-15. Полученные видеоизображения процесса горения через видео плату типа Quick Capture-Data Translation покадрово вводились в память компьютера для дальнейшей математической обработки изображения пакетами LabVIEW, Image Analyst (Automatix), MatLab и др.

При исследовании горения безгазовых смесей в качестве модельной выбрана система  $5\text{Ti}+3\text{Si}$ . Основными факторами при этом были неизменность геометрических размеров образцов при горении и практически полное отсутствие газовой выделений. Использовались порошки кремния чистотой  $> 99\%$  и средним размером  $d \leq 10$  мкм и титана чистотой  $99,7\%$  с различными диапазонами изменения дисперсности ( $d \leq 4$  мкм,  $d = 15-40$ ,  $55-75$ ,  $100-115$  и  $110-120$  мкм). За характерный размер частиц титана для каждой фракции принималось значение, соответствующее максимуму функций распределения частиц по размерам. Для рассмотренных функций эти значения равны соответственно 4, 20, 60, 100 и

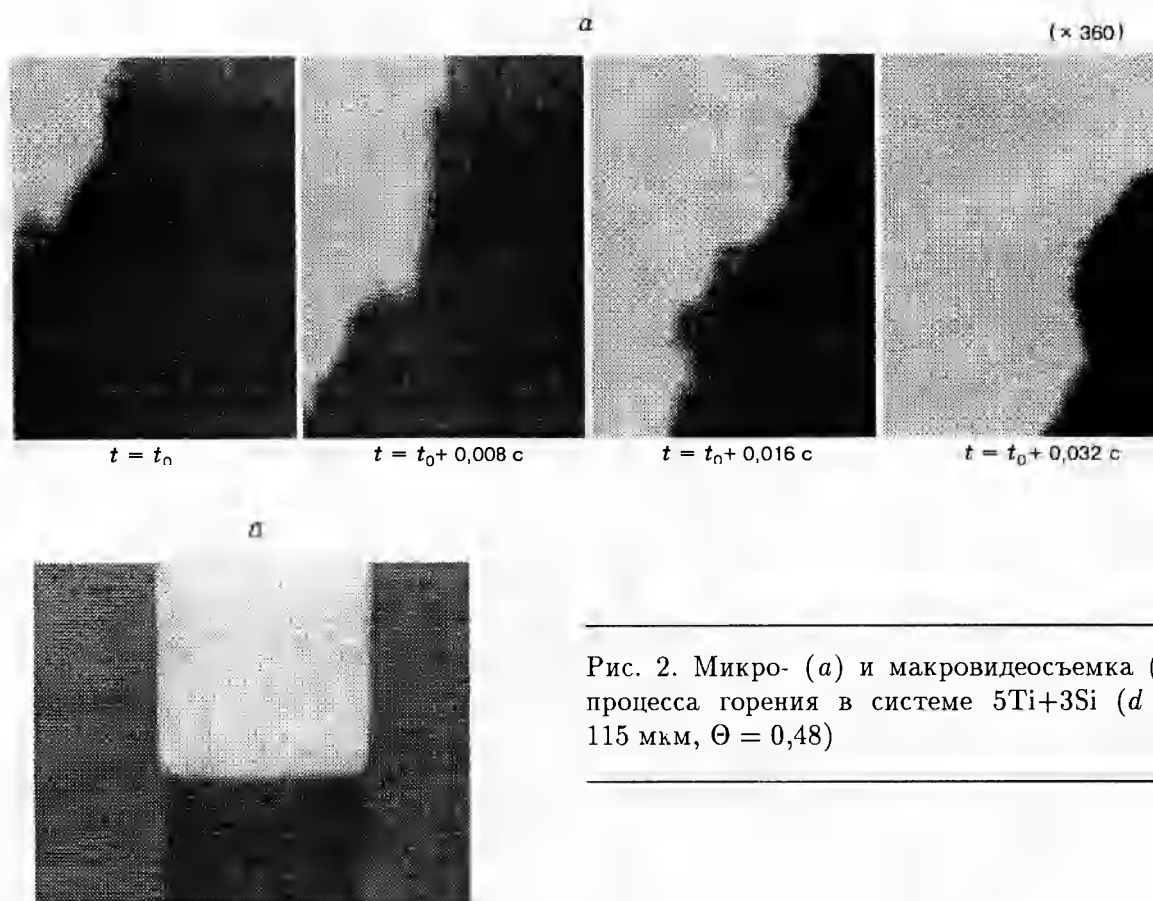


Рис. 2. Микро- (а) и макровидеосъемка (б) процесса горения в системе 5Ti+3Si ( $d = 115$  мкм,  $\Theta = 0,48$ )

115 мкм. Кроме дисперсности порошка титана в опытах варьировалась и относительная пористость образца ( $\Theta = 30-60\%$ ). При этом благодаря вышеописанной форме образца и специальной конструкции прессформы удалось получить практически равномерную плотность по всему объему образца. При анализе использовались данные по температуропроводности исходных образцов, специально для этой работы измеренные А. В. Емельяновым методом Волькенштейна [7] при температурах, близких к комнатной, а также данные, основанные на математической обработке температурных профилей волны горения в системе 5Ti+3Si [8].

### МЕТОДОЛОГИЯ ОБРАБОТКИ МИКРОВИДЕОИЗОБРАЖЕНИЙ

На рис. 2,а представлена последовательность кадров видеосъемки процесса горения. Видно, что в микромасштабе линия фронта волны горения на поверхности образца не гладкая. Искривление фронта хаотически меняется с течением времени. При этом с макроскопической точки зрения поверхность фронта достаточно гладкая (рис. 2,б), близкая к плоской, и горение происходит в стационарном режиме.

Поэтому для определения макроскопической скорости горения  $U_{macro}$  на поверхности образца с размерами  $L_0 \times l_0 = 30 \times 10$  мм выбирался участок  $L^* \times l^* = 15 \times 5$  мм, расположенный в его середине (для отсека влияния торцевых эффектов), и, используя видеосъемку процесса, измерялось время  $t^*$  прохождения этого участка плоским фронтом волны, после чего вычисляли  $U_{macro} = L^*/t^*$ .

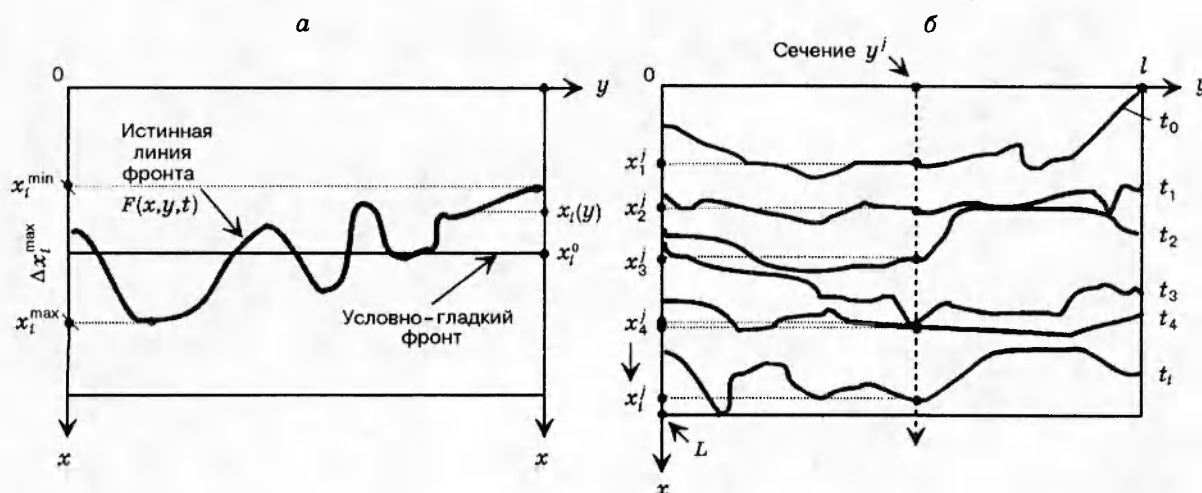


Рис. 3. К определению микроструктурных характеристик фронта волны горения

В свою очередь, для получения микроструктурных характеристик волны горения компьютерному анализу подвергались кадры микровидеозаписи процесса. Такая обработка позволяет получить матрицу интенсивностей размером  $400 \times 300$  точек, каждой из которых соответствует определенное значение яркости (например, от 0 до 256). В общем случае за линию фронта волны горения принимается кривая  $F(x, y, t)$  (рис. 3), соединяющая точки с максимальным градиентом яркости вдоль  $N$  выбранных секущих, параллельных среднему вектору скорости волны горения. Основная задача работы заключается в экспериментальном нахождении положения фронта горения (т. е. зависимостей  $F(x, y, t)$ ) для различных условий опытов и в получении данных на основе статистической обработки этих зависимостей.

**Параметры, характеризующие кривизну фронта.** На рис. 3 представлены характерные линия фронта волны горения (а) и последовательность линий фронта на исследуемом участке поверхности образца размером  $L \times l$  через равные промежутки  $\Delta t$  (б).

Для каждой такой искривленной «истинной» линии фронта, соответствующей моменту времени  $t_i$ , можно построить прямую линию  $x_i^0$  (см. рис. 3, а), которая определяет положение условно-гладкого фронта. Координаты последнего находим из соотношения

$$\int_0^l (x_i(y) - x_i^0) dy = 0, \quad (2)$$

где  $l$  — длина исследуемого участка поверхности образца вдоль оси  $y$ .

На основе математической обработки полученных профилей фронта можно определить параметры, характеризующие кривизну фронта в данный момент времени  $t_i$ , т. е. его отклонение от условно-гладкого. К таким параметрам относятся максимальное искривление фронта горения  $\Delta x_i^{\max}$  (см. рис. 3, а), равное

$$\Delta x_i^{\max} = x_i^{\max} - x_i^{\min}, \quad (3)$$

и «шероховатость» фронта  $\Delta l_i$ , равная квадратному корню из среднеквадратичного от-

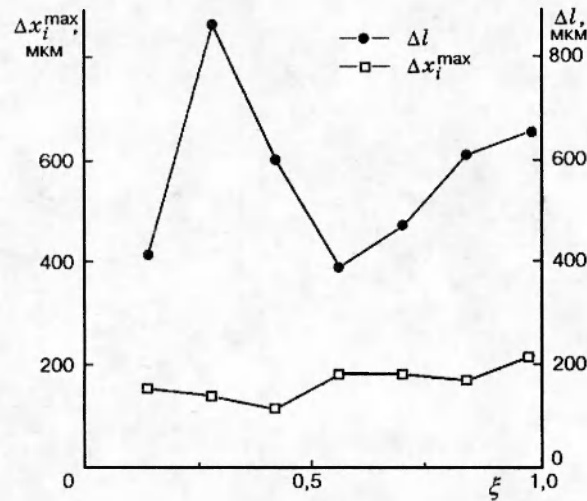


Рис. 4. Изменение параметров «шероховатости» линии фронта волны горения ( $d = 115$  мкм,  $\Theta = 0,50$ )

клонения координаты фронта горения от условно-гладкого:

$$\Delta l_i(x_i^0) = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l [x_i(y) - x_i^0]^2 dy}. \quad (4)$$

Таким образом, для каждого положения фронта горения (каждого значения  $t_i$  или  $x_i^0$ ) имеется ряд обобщенных характеристик:  $\Delta x_i^{\max}$ ,  $\Delta l_i$ . Они различны для каждого момента времени, и каждый эксперимент характеризуется спектром значений  $\Delta x_i^{\max}(\xi)$ ,  $\Delta l_i(\xi)$ , где  $\xi = x_i^0/L$  — безразмерная координата, а  $L$  — размер области наблюдения на поверхности образца вдоль оси  $x$  (см. рис. 3,б).

Характерные зависимости  $\Delta x^{\max}(\xi)$  и  $\Delta l(\xi)$  представлены на рис. 4. Видно, что в ходе процесса абсолютные значения этих величин изменяются в широких пределах.

В дальнейшем также будут использованы следующие параметры, усредненные на длине  $L$  исследуемой области образца:

$\Delta x_{av}^{\max}$  — наибольшее значение  $\Delta x^{\max}$  во всем интервале наблюдений;

$\Delta l_{av}$  — среднее значение «шероховатости» реального профиля волны горения на всем пути прохождения волны горения вдоль оси  $x$ :

$$\Delta l_{av} = \frac{1}{L} \int_0^L \Delta l(\xi) d\xi. \quad (5)$$

**Параметры, характеризующие скорость распространения фронта горения.** Введем понятие «мгновенной» скорости  $(U_i^j)_{inst}$  перемещения фронта вдоль секущей  $j$  в промежуток времени  $\Delta t_i = t_i - t_{i-1}$  (см. рис. 3,б), определяя ее по формуле

$$(U_i^j)_{inst} = \frac{dx}{dt} = \frac{x_i^j - x_{i-1}^j}{\Delta t_i} = f(x, y). \quad (6)$$

На рис. 5 приведен пример изменения значений  $(U_i)_{inst}$  вдоль относительной координаты  $\psi = (y/l)$  в определенный момент времени. Аналогично рассмотренным выше характеристикам кривизны фронта введем следующие величины:

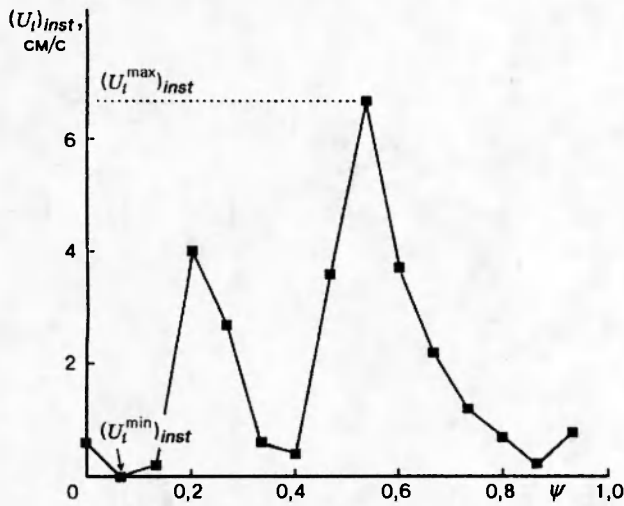


Рис. 5

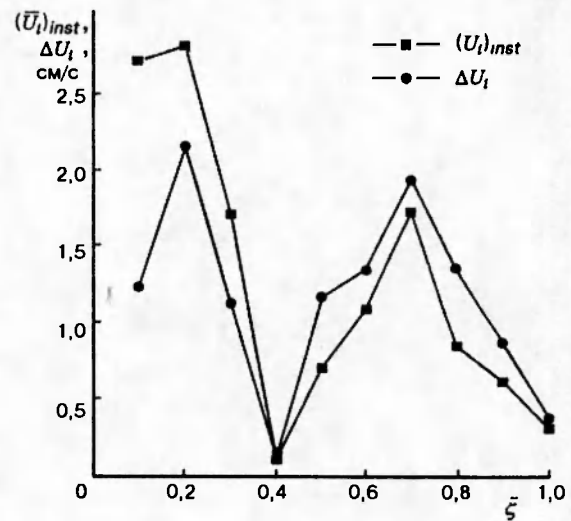


Рис. 6

Рис. 5. Распределение мгновенных скоростей вдоль фронта волны горения ( $d = 115$  мкм,  $\Theta = 0,50$ )

Рис. 6. Изменение средних значений мгновенной скорости и ее дисперсии ( $d = 115$  мкм,  $\Theta = 0,50$ )

- наименьшее  $((U_i^{\min})_{inst})$  и наибольшее  $((U_i^{\max})_{inst})$  значения мгновенной скорости за данный промежуток времени  $\Delta t_i$  (см. рис. 5);
- среднее значение мгновенной скорости  $(\bar{U}_i)_{inst}$  за промежуток времени  $\Delta t_i$ :

$$(\bar{U}_i)_{inst} = \int_0^l (U_i)_{inst}(\psi) d\psi; \quad (7)$$

- дисперсия  $(\Delta U_i)$  мгновенной скорости относительно среднего значения:

$$\Delta U_i = \sqrt{\int_0^l (U_i)_{inst} - ((\bar{U}_i)_{inst})^2 d\psi}. \quad (8)$$

На рис. 6 представлены примеры зависимостей  $\bar{U}_{inst}$  и  $\Delta U$  от безразмерной координаты.

Ниже будут также использованы и такие величины, как средняя скорость распространения фронта  $\bar{U}$  за все время наблюдения и ее дисперсия  $\Delta U_{av}$ :

$$\bar{U} = \int_0^L \bar{U}_{inst} d\xi, \quad \Delta U_{av} = \int_0^L \Delta U(\xi) d\xi, \quad (9)$$

а также максимальные значения дисперсии  $(\Delta U_{av})_{max}$ .

Таблица 1

Зависимость характеристик микроструктуры фронта горения системы 5Ti+3Si от размеров частиц титана ( $\Theta = 0,50$ )

$d$ , мкм	$\Delta x_m^{\max}$ , мкм	$\Delta l_{av}$ , мкм	$x_T = a/U_{macro}$ , мкм	$d$ , мкм	$\Delta x_m^{\max}$ , мкм	$\Delta l_{av}$ , мкм	$x_T = a/U_{macro}$ , мкм
4	55	10	20	60	120	30	40
20	90	20	35 (60 ± 20)*	115	215	55	50 (70 ± 20)*

\* В скобках приведены данные работы [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе экспериментально исследовались закономерности изменения характеристик микроструктуры волны горения в зависимости от двух основных параметров микроструктуры гетерогенной среды: среднего размера частиц  $d$  наиболее тугоплавкого твердофазного реагента (Ti) (так называемого масштаба гетерогенности) и относительной пористости образца  $\Theta$ .

**Влияние гетерогенности среды ( $d = \text{var}$ ,  $\Theta = 0,50 = \text{const}$ ).** На рис. 7 представлены зависимости  $\Delta x_m^{\max}(\xi)$  и  $\Delta l(\xi)$  для образцов с разной дисперсностью частиц титана. Видно, что абсолютные значения этих величин и их колебания возрастают с увеличением среднего значения  $d$ . В табл. 1 приведены некоторые усредненные характеристики кривизны фронта волны горения, полученные на основе статистической обработки зависимостей, подобных тем, что показаны на рис. 7. Из рис. 2 видно, что имеется тенденция роста всех размерных характеристик с увеличением  $d$ . Величина максимальной неоднородности ( $\Delta x_m^{\max}$ ) превышает ширину зоны прогрева  $x_T$  во всем исследованном диапазоне изменения  $d$  и при  $d = 115$  мкм достигает 215 мкм. Средняя характеристика искривления фронта

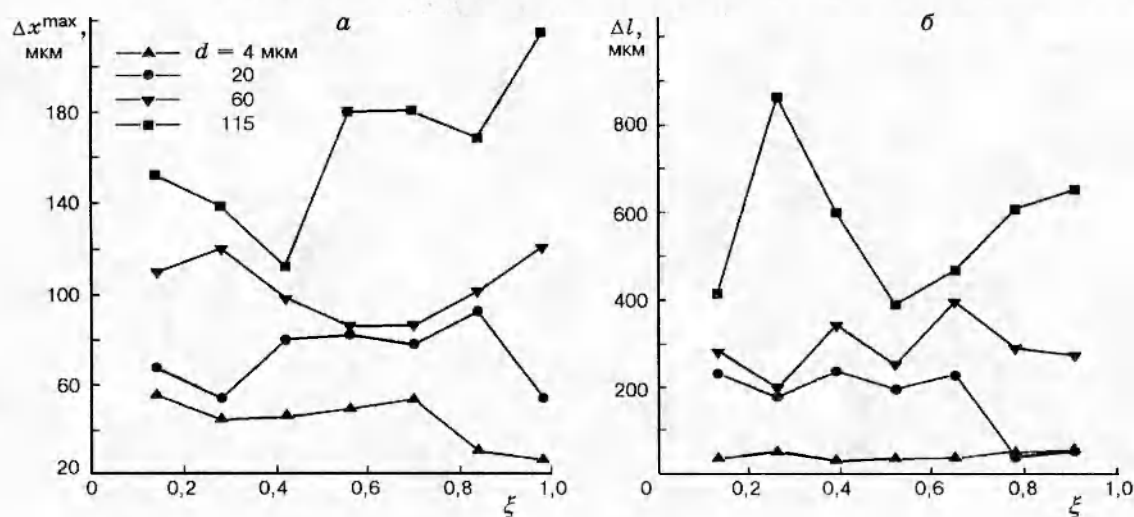


Рис. 7. Максимальные отклонения фронта волны горения от условно-гладкого фронта (а) и шероховатость фронта горения (б) при различной дисперсности частиц титана ( $\Theta = 0,50$ )

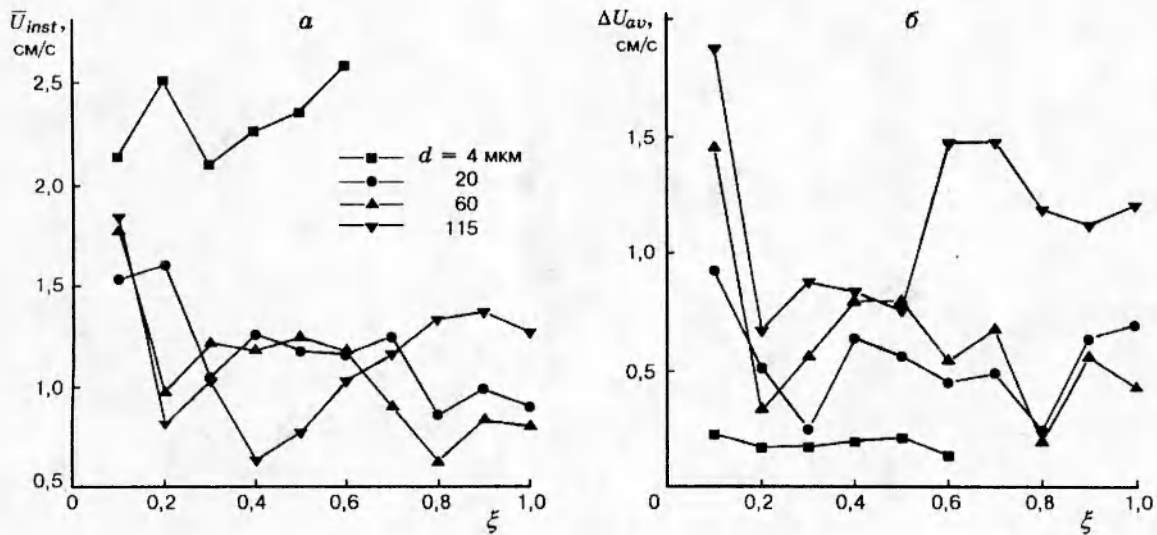


Рис. 8. Изменение (а) и колебание (б) мгновенной скорости перемещения фронта волны горения ( $\Theta = 0,50$ )

$\Delta l_{av} = 0,5 x_T$  при  $d = 4$  мкм и  $1,1 x_T$  при  $d = 115$  мкм.

Изменения  $\bar{U}_{inst}$  и  $\Delta U$  в ходе процесса горения для различных значений  $d$  представлены на рис. 8. Прослеживается тенденция уменьшения абсолютных значений  $U_{inst}$  при увеличении среднего размера частиц. При этом относительные колебания мгновенных скоростей резко возрастают. Результаты усреднения этих величин по всему времени наблюдения даны в табл. 2. Из таблицы следует, что средние мгновенные скорости горения при изменении  $d$  от 4 до 20 мкм резко падают (почти в два раза). Последующее увеличение  $d$  приводит лишь к слабому уменьшению  $\bar{U}$ . Колебания скорости  $\Delta U_{av}$  относительно ее среднего значения сравнимы с  $\bar{U}$  в экспериментах с  $d > 20$  мкм. А их максимальные значения  $(\Delta U_{av})_{max}$  достигают величины  $\sim 3$  см/с при  $d = 115$  мкм, что превышает все наблюдаемые средние значения. Важным результатом является то, что кажущаяся средняя скорость горения  $\bar{U}$ , определенная интегрированием мгновенных скоростей  $(U_i)_{inst} = f(x, y)$ , практически точно совпадает со скоростью горения  $U_{macro}$ , определенной макроскопическими методами.

Распределение мгновенных скоростей по абсолютным значениям для двух крайних значений  $d$  приведено на рис. 9. Видно, что малым  $d$  соответствует одномодальное узкое распределение с максимумом, совпадающим со средним значением скорости горения. Для крупных частиц титана характерно очень широкое распределение  $U_{inst}$ . При этом

Таблица 2

Зависимость микроскоростных характеристик фронта горения системы 5Ti+3Si от размеров частиц Ti ( $\Theta = 0,50$ )

$d$ , мкм	$\Delta U_{av}$ , см/с	$(\Delta U_{av})_{max}$ , см/с	$\bar{U}$ , см/с	$U_{macro}$ , см/с	$d$ , мкм	$\Delta U_{av}$ , см/с	$(\Delta U_{av})_{max}$ , см/с	$\bar{U}$ , см/с	$U_{macro}$ , см/с
4	0,44(±0,31)	0,48	2,2 ± 0,2	2,3 ± 0,2	60	0,80(±0,58)	1,2	1,1 ± 0,4	1,1 ± 0,1
20	0,75(±0,4)	0,96	1,2 ± 0,3	1,2 ± 0,1	115	1,2(±0,98)	2,87	1,0 ± 0,9	0,9 ± 0,1



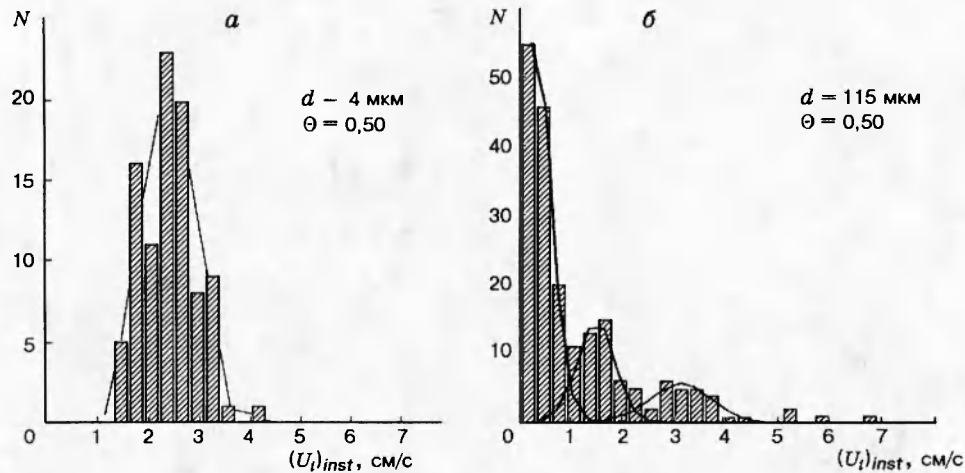


Рис. 9. Распределение мгновенных скоростей по абсолютным значениям при  $d = 4$  (а) и  $115$  мкм (б) ( $\Theta = 0,50$ )

наибольшее число фиксируемых скоростей близко или равно нулю.

**Влияние пористости среды на микроструктуру волны горения ( $\Theta = \text{var}$ ,  $d = 115$  мкм = const).** Значения параметров, характеризующих микроструктуру фронта волны горения и поле микроскоростей при изменении относительной пористости среды, приведены в табл. 3, 4. Видно, что характеристики неоднородности фронта волны горения ( $\Delta x_m^{\max}$ ,  $\Delta l_{av}$ ) практически не меняются при изменении пористости среды от 0,50 до 0,45. Резкое уменьшение этих параметров наблюдается при  $\Theta \leq 0,37$ . Максимальное усредненное значение отклонения фронта от прямой ( $\Delta x_m^{\max}$ ) при  $\Theta > 0,37$  превышает размер исходных частиц титана и, например, при  $\Theta = 0,45$  равно 330 мкм.

Разброс мгновенных скоростей горения в ходе эксперимента резко уменьшается при  $\Theta < 0,4$ , а усредненная мгновенная скорость монотонно возрастает с увеличением плотности (см. табл. 4). При этом имеет место хорошее соответствие между макроскопическими скоростями горения и средними значениями  $\bar{U}$ , полученными интегрированием мгновен-

Таблица 3

Зависимость характеристик микроструктуры фронта горения системы 5Ti+3Si от относительной пористости среды ( $d = 115$  мкм)

$\Theta$	$\Delta x_m^{\max}$ , мкм	$\Delta l_{av}$ , мкм	$x_T$ , мкм
0,50	290 ± 65	55	50 (60 ± 20)*
0,48	330 ± 70	50	25
0,45	330 ± 65	50	20
0,37	120 ± 30	25	25
0,30	110 ± 25	20	40

Таблица 4

Зависимость микроскоростных характеристик фронта горения системы 5Ti+3Si от относительной пористости среды ( $d = 115$  мкм)

$\Theta$	$\Delta U_{av}$ , см/с	$(\Delta U_{av})_{\max}$ , см/с	$U$ , см/с	$U_{macro}$ , см/с
0,5	1,9(±1,9)	3,4	1,1 ± 1,1	1,3 ± 0,1
0,48	1,7(±1,5)	2,1	1,5 ± 1,0	1,7 ± 0,1
0,45	1,4(±0,8)	1,5	1,7 ± 0,9	2,0 ± 0,2
0,37	0,9(±0,5)	1,2	2,1 ± 0,6	2,1 ± 0,2
0,30	0,5(±0,2)	0,52	3,3 ± 0,3	2,7 ± 0,2

\* В скобках приведены данные работы [8].

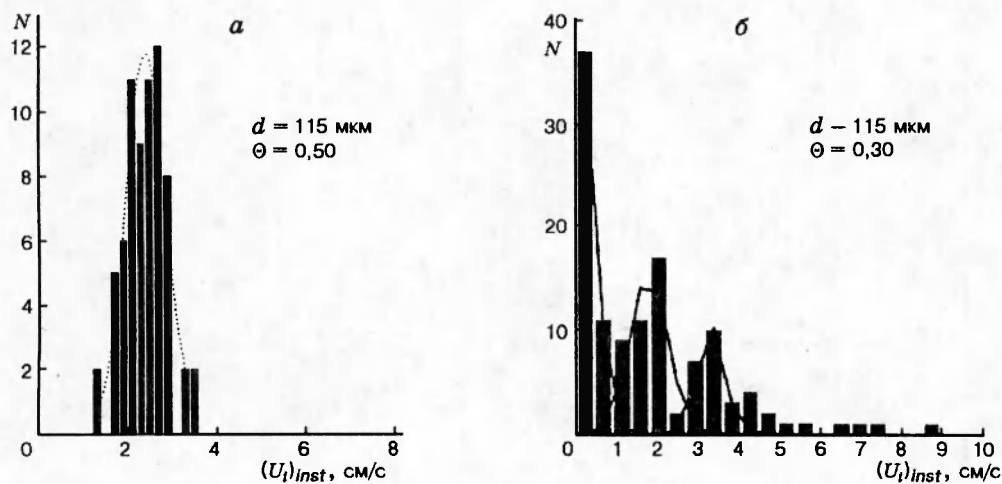


Рис. 10. Распределение мгновенных скоростей по абсолютным значениям при  $d = 115$  мкм и  $\Theta = 0,50$  (а) и  $0,30$  (б)

ных скоростей. Однако разброс значений последних, определяющийся величиной  $\Delta U_{av}$ , практически равен среднему значению скорости для всех  $\Theta > 0,37$ .

Соответствующие распределения мгновенных скоростей по абсолютным значениям для двух предельных значений пористости представлены на рис. 10. Здесь также наблюдается резкое изменение характера распределения при переходе от высокопористых образцов к малопористым.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим параметры микроструктуры волны горения и их изменения при варьировании среднего размера частиц титана и относительно пористости реакционной среды с точки зрения особенностей механизма горения в гетерогенной порошковой среде. Для анализа удобно использовать ряд отношений микроскопических параметров процесса к макроскопическим ( $d/x_T$ ,  $\Delta l_{av}/x_T$ ,  $\Delta U_{av}/U_{macro}$ ,  $\bar{U}/U_{macro}$ ), которые и определяют возможность применения того или иного подхода для описания исследуемого процесса.

Из экспериментальных данных следует, что соотношения  $d/x_T \ll 1$ ,  $\Delta l_{av}/x_T \ll 1$ ,  $\Delta U_{av}/U_{macro} \ll 1$ ,  $\bar{U}/U_{macro} \approx 1$ , необходимые для применения квазигомогенных представлений [1-3] при большой пористости среды ( $\Theta = 0,50$ ) выполняются лишь для малых размеров частиц титана ( $d < 20$  мкм, см. табл. 1, 3). Колебания мгновенной скорости здесь невелики и не превосходят 20% средней скорости (см. табл. 2).

Таблица 5

Характеристики распределения мгновенных скоростей движения фронта ( $d = 115$  мкм,  $\Theta = 0,50$ )

Номер пика	$U_i$ , см/с	$\Delta U_{av}$ , см/с	Площадь	Высота
1	0,22	0,40	51	56
2	1,51	0,68	12	15
3	3,14	1,2	8,4	5,5

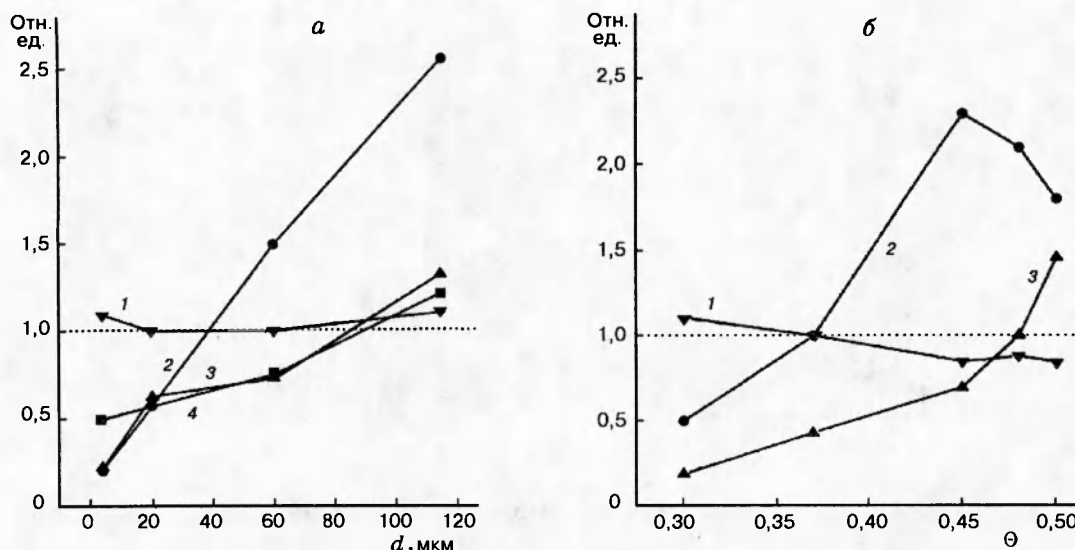


Рис. 11. Характерные отношения макро- и микропараметров волны гетерогенного безгазового горения в зависимости от масштаба гетерогенности (а) и пористости (б) реакционной среды:

а —  $\Theta = 0,50 = \text{const}$ , 1 —  $U_{av}/U_{macro}$ , 2 —  $d/x_T$ , 3 —  $\Delta U_{av}/U_{macro}$ , 4 —  $\Delta l_{av}/x_T$ ; б —  $d = 115 \text{ мкм} = \text{const}$ , 1 —  $U_{av}/U_{macro}$ , 2 —  $\Delta l_{av}/x_T$ , 3 —  $\Delta U_{av}/U_{macro}$

Увеличение размера частиц титана приводит к монотонному росту значений отношений  $d/x_T$ ,  $\Delta l_{av}/x_T$ ,  $\Delta U_{av}/U_{macro}$  (рис. 11,а). Первое из них становится больше единицы примерно при  $d > 40$  мкм, два последних — при  $d > 90$  мкм. При этом вычисленное среднее значение микроскопической скорости близко к измеренной макроскопической ( $\bar{U}/U_{macro} \approx 1$ ) во всем диапазоне изменения  $d$ .

Однако при  $d > 60$  мкм и  $\Theta > 0,40$  значения среднеквадратичных отклонений мгновенной скорости  $\Delta U_{av}$  и  $(\Delta U_{av})_{max}$  превышают ее среднее значение  $\bar{U}$  (см. табл. 2, 3). Последнее обстоятельство указывает на некорректность введения по формуле (9) понятия единой средней скорости  $\bar{U}$  в данном диапазоне параметров экспериментов. Действительно, в этом случае распределение мгновенных скоростей по значениям (см., например, рис. 9,б) имеет сложный характер. При его аппроксимации гауссовским распределением с тремя максимумами (см. кривые на рис. 9,б) удастся выделить три наблюдаемые характерные скорости перемещения фронта волны с достаточно узкими дисперсиями (табл. 5): 1 — область «нулевых» скоростей (причем этому значению соответствует абсолютный максимум распределения); 2 — область скоростей порядка 1 см/с; 3 — область больших скоростей ( $> 3$  см/с).

По мере уменьшения  $d$  количество фиксируемых нулевых скоростей падает, уменьшаются и наблюдаемые максимальные скорости. Постепенно формируется одномодальное распределение, показанное на рис. 9,а. Отметим, что его среднее значение (2,3 см/с) меньше  $U_{av}(3) = 3,1$  см/с, зафиксированных при больших  $d$ .

Уменьшение пористости гетерогенной среды даже в случае крупных частиц титана ( $d \sim 100$  мкм) приводит к тому, что отношение  $\Delta l_{av}/x_T$  становится меньше единицы (рис. 11,б). Это свидетельствует о выравнивании фронта горения. Этот процесс носит не монотонный, а пороговый характер (см. табл. 3). Так, при  $\Theta = 0,5; 0,48; 0,45$  имеем  $\Delta x_m^{max} = 290; 330; 330$  мкм соответственно. При  $\Theta = 0,37$  наблюдается резкое (в три раза)

падение  $\Delta x_m^{\max}$  до 120 мкм, после чего начинается его монотонное уменьшение.

Аналогично при уменьшении пористости среды наблюдается уменьшение колебания средней мгновенной скорости (см. рис. 11,б) и переход распределения мгновенных скоростей от сложного к одномодальному (см. рис. 10). При этом выявлено, что узкое одномодальное распределение «мгновенных» скоростей, в отличие от случая малых  $d$  и больших  $\Theta$ , имеет максимум при значении скорости 3,5 см/с, что больше, чем наблюдалось при малой пористости образца (3 см/с). Очевидно, что тенденция тепловой гомогенизации реакционной среды с уменьшением пористости будет еще больше проявляться при меньших размерах исходных частиц реагентов.

Таким образом, все перечисленные особенности дают право предположить, что в случае малопористых сред реализуется «квазигомогенный» механизм распространения волны горения, предложенный в работах [1–3]. Однако при большой пористости ( $\Theta > 0,40$ ) и размерах частиц титана, превышающих в данной системе 60 мкм, традиционная схема исследования процессов горения становится неприменимой, и надо искать новые подходы для его описания.

### МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ

На основе изложенного выше можно предложить следующий механизм гетерогенного горения в порошковой среде. Распространение фронта волны горения состоит из чередования двух последовательных стадий:

- воспламенение и сгорание отдельной частицы (реакционной ячейки) со скоростью  $U_b$  и характерным временем  $t_b \sim d/U$ ,
- задержка воспламенения, в течение которой имеет место прогрев соседней реакционной ячейки (характерное время этой стадии  $t_{ind}$  значительно превышает время ее химического реагирования  $t_b$ ).

Так как в этом случае частицы последовательно «зажигаются» друг от друга, описанный механизм можно назвать эстафетным механизмом гетерогенного горения. Возможность его реализации связана с тем, что в таких гетерогенных системах, как смеси порошков, существенную роль играют контактные термические сопротивления частиц. Именно они определяют задержку в «передаче реакции» от одной частицы (элементарной ячейки) к другой и своеобразный эстафетный механизм горения. Микронеоднородность гетерогенной системы, связанная со случайной упаковкой частиц и качеством межчастичных контактов, приводит к флуктуациям, возникающим на гладком фронте горения (которые по величине больше размеров частиц), и к сильному разбросу мгновенных скоростей в разных точках системы. Однако в определенных диапазонах изменения параметров процесса усреднение такой неоднородной картины во времени и по объему образца дает результаты, совпадающие с макронаблюдениями, что делает возможным использование квазигомогенных представлений, о которых говорилось во введении.

Существенно гетерогенные режимы горения обнаружены при относительно больших пористостях системы и больших размерах частиц. Возможно, что гетерогенные режимы горения могут иметь место при больших пористостях и для малых размеров частиц. По-видимому, для выяснения этого необходимо проводить эксперименты с большим увеличением и большей скоростью съемки. Тем не менее, как следует из данной работы, контактное сопротивление частиц является более важным фактором, определяющим переход

от квазигомогенного режима к гетерогенному, чем размер частиц.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые детально исследована картина распространения фронта горения на «гетерогенном микроуровне» (на примере горения порошков титана и кремния).

2. Экспериментально изучено пространственно-временное распределение локальной кривизны фронта и мгновенной скорости горения. Введены в рассмотрение следующие характеристики:

— интегральная «шероховатость» фронта (среднеквадратичное значение отклонения координаты фронта от среднего значения),

— средняя скорость горения (усредненное значение мгновенной скорости горения по объему образца).

3. Обнаружено, что на гомогенизацию волны горения наиболее сильное влияние оказывает не размер частиц (масштаб гетерогенности), как можно было ожидать, а относительная плотность образца (через контактное термическое сопротивление частиц). Показано, что для значения относительной пористости  $< 0,4$  практически для всех исследованных размеров частиц наблюдаемая «шероховатость» фронта и наличие пространственно-временного распределения мгновенных скоростей горения не влияют на макрокартину распространения волны горения, которая может быть описана на основе квазигомогенных представлений. При относительной пористости  $> 0,4$  имеет место существенно гетерогенная картина (сильная неоднородность фронта горения, большой разброс мгновенных скоростей), не соответствующая гомогенным представлениям.

4. Представляет интерес исследовать микроструктуру фронта горения в более широком диапазоне параметров, для разных систем (особенно пористое горючее-газообразный окислитель) и проследить связь микроструктурных характеристик фронта не только со структурой исходных образцов, но и с механизмом горения.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34256а) и Национального научного фонда США (грант CTS-9528941).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хайкин Б. И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975. С. 227–244.
2. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия / Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 3–44.
3. Merzhanov A. G., Khaikin B. I. Theory of combustion waves in homogenous media // Progr. Energy Combust. Sci. 1988. V. 14. P. 1–98.
4. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени // Журн. физ. химии. 1938. № 12. С. 100–105.
5. Merzhanov A. G., Rogachev A. S. Structural macrokinetics of SHS processes // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64, N 7. P. 941–953.

6. Rogachev A. S., Shugaev V. A., Kachelmyer C. R., Varma A. Mechanisms of structure formation during combustion synthesis of materials // Chem. Eng. Sci. 1994. V. 49, N 24b. P. 4949–4958.
7. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: Физматгиз, 1962. С. 456.
8. Зенин А. А., Нерсисян Г. А. Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного неизотермического процесса взаимодействия элементов в системах Ti-Si и Zr-Si. Черноголовка, 1980. С. 16. (Препринт / РАН).

*Поступила в редакцию 7/XII 1995 г.,  
в окончательном варианте — 10/VI 1996 г.*

---