

К ТЕОРИИ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. С. Сеплярский

Возможность получения тугоплавких нитридов при сжигании переходных металлов в азоте [1—3] стимулировала исследование механизма и закономерностей горения порошков металлов в газообразном окислителе. Процесс горения осуществляется в бомбе постоянного давления, в которую помещаются прессованные металлические образцы, либо в герметичном реакторе, заполненном порошком металла и газообразным (или жидким) азотом под высоким давлением. Механизм горения прессованных образцов изучался экспериментально в [3, 4] и теоретически в [5, 6]. Основное внимание в этих работах было уделено исследованию процесса при низких и умеренных давлениях окислителя (десятки атмосфер); механизм горения при высоких давлениях (сотни и тысячи атмосфер) практически не изучен.

Существует принципиальное различие между условиями протекания процесса при высоких и низких давлениях. При низких давлениях содержание газа в порах образца недостаточно для горения, поэтому самораспространяющийся процесс возможен лишь в результате непрерывного саморегулируемого подвода газообразного реагента в зону реакции из внешней среды, который осуществляется фильтрацией. При высоких давлениях (сотни и тысячи атмосфер) содержание газа в порах, не достигая стехиометрического, становится достаточным для протекания реакции на заметную глубину с тем, чтобы обеспечить высокие температуры, необходимые для распространения волны реакции. Такая система является квазигомогенной, однако и в этом случае, как будет показано ниже, фильтрация играет существенную роль при горении.

Наиболее просты и удобны для теоретического анализа одномерные послонные режимы распространения волны горения. Такие режимы могут наблюдаться в замкнутых цилиндрических реакторах при инициировании реакции с одного из торцов и в прессованных образцах с бронированной боковой поверхностью, находящихся в атмосфере окислителя.

В настоящей работе будут рассмотрены структура и закономерности распространения стационарной волны реакции в замкнутой системе при достаточном для горения содержании окислителя в порах образца.

Постановка задачи. Стационарная постановка предполагает бесконечный в обе стороны от фронта образец, на одном конце которого задано начальное состояние системы, на другом — состояние термодинамического равновесия. Применительно к реальным системам условие «бесконечности» означает, что ширина зоны горения должна быть су-

ущественно меньше характерных размеров системы, поэтому одна из задач анализа заключается в оценке размеров зоны горения.

В исходном состоянии ($x = -\infty$) заданы температура (T_0), содержание газообразного реагента (ρ_{r0}) и металла в единице объема среды. Распространение волны горения происходит вследствие экзотермического взаимодействия металла и окислителя. Продукт реакции и исходный металл предполагаются тугоплавкими (неплавящимися и негази-фицирующимися в волне горения). Поглощение окислителя в процессе реакции и термическое расширение в зоне прогрева вызывают фильтрационное течение газа по порам и формируют определенный профиль давления в волне горения.

Основные трудности теоретического описания рассматриваемого процесса связаны с изменением структуры пористой среды при распространении зоны горения. Пористость, а вместе с ней и проницаемость, могут меняться не только из-за несоответствия удельных объемов металла и продукта, но и вследствие высокотемпературного спекания частиц металла в зоне прогрева. Последнее особенно важно для механизма распространения, поскольку проницаемость зоны прогрева определяет фильтрационный поток окислителя в зону реакции.

В настоящей работе рассматривается предельный случай постоянства структурных и фильтрационных характеристик, предполагающий, что характерное время спекания существенно больше времени пребывания частиц металла в зоне горения, а изменение пористости вследствие различия плотностей исходного металла и продукта несущественно.

Стационарное распространение фронта горения в рассматриваемом случае описывается системой уравнений:

$$u(dT/dx) = a(d^2T/dx^2) + qu(d\eta/dx), \quad (1)$$

$$d/dx(u\rho_r + \rho_r v_\phi) = -\mu\rho_m u(d\eta/dx), \quad (2)$$

$$u(d\eta/dx) = w(T, \eta, p) = k \exp(-E/RT) f(\eta) p^\nu, \quad (3)$$

$$\rho_r = mp(RT)^{-1}, \quad v_\phi = -k_\phi(dp/dx), \quad (4)$$

$$q = Q/c_m(1 + \delta\eta_k), \quad a = \lambda/c_m\rho_m(1 + \delta\eta_k), \quad \delta = \mu c_r/c_m \quad (5)$$

с граничными условиями

$$x = -\infty, \quad T = T_0, \quad \eta = 0, \quad p = p_0; \quad x = \infty, \quad T = T_k, \quad \eta = \eta_k, \quad p = p_k. \quad (6)$$

Здесь u — скорость распространения фронта горения, x — координата вдоль образца, T — температура, p — давление газа, ρ_m — исходное содержание металла, ρ_r — количество газа в единице объема среды, c_r , c_m — теплоемкости газа и металла, λ — коэффициент теплопроводности, Q — тепловой эффект на единицу веса металла, v_ϕ — скорость фильтрации, m — пористость, k_ϕ — коэффициент фильтрации, η — глубина превращения металла, w — скорость реакции, k — предэкспонент, E — энергия активации, ν — показатель скорости по давлению, μ — весовой стехиометрический коэффициент по окислителю, R — газовая постоянная. Индексы «0» и «k» относятся к начальному и конечному состоянию соответственно.

Функция $f(\eta)$ характеризует зависимость скорости реакции от глубины превращения и определяется кинетикой окисления металла. В дальнейшем будем полагать, что торможение реакции нарастающим слоем продукта происходит достаточно медленно, например по линейному ($n=0$) или параболическому ($n=1$) закону:

$$f(\eta) = (\eta + \eta_0)^{-n}, \quad \eta_0 \ll 1, \quad 0 < \eta < 1, \quad f(1) = 0,$$

тогда как температурное ускорение реакции является значительным (энергии активации велики)¹. Помимо оговоренных ранее допущений при записи системы (1) — (5) полагалось, что числа Рейнольдса Re малы и течение газа описывается законом Дарси. Обычное в теории горения пренебрежение эффектом Киргоффа позволяет учесть конвективный теплоперенос, связанный с течением газообразного реагента, через эффективный коэффициент температуропроводности среды.

Давление газа, глубина превращения и температура за фронтом горения определяются из балансных соотношений. Интегрируя (1), (2) по всей длине образца, имеем

$$T_K = T_0 + q\eta_K, \quad \rho_{r0} = \rho_{rK} + \mu\rho_m\eta_K. \quad (7)$$

Скорость реакции за фронтом обращается в нуль, следовательно

$$\rho_{rK}(1 - \eta_K) = 0. \quad (8)$$

Из (7), (8) следует, что если количество газа в порах образца вначале больше стехиометрического ($\rho_{r0} > \mu\rho_m$), то металл расходуется полностью

$$\eta_K = 1, \quad p_K = RT_K m^{-1} (\rho_{r0} - \mu\rho_m). \quad (9)$$

При $\rho_{r0} < \mu\rho_m$ давление газа за фронтом равно нулю², и глубина превращения меньше единицы

$$p_K = 0, \quad \eta_K = \rho_{r0} / \mu\rho_m < 1. \quad (10)$$

Основное внимание в дальнейшем будет уделено последнему случаю, поскольку для реализации первого, за исключением некоторых особых ситуаций, рассматриваемых в дальнейшем, необходимы очень высокие начальные давления газа (десятки килобар).

Воспользовавшись первыми интегралами уравнений (1), (2), можно исключить из рассмотрения пространственную координату x и понизить порядок исходной системы уравнений

$$dp^2/dT = (2RTa/mk_\Phi) \cdot [\mu\rho_m\eta + mR^{-1}(pT^{-1} - p_0T^{-1})] / (T - T_0 - q\eta), \quad (11)$$

$$d\eta/dT = (a/u^2) \cdot \omega(T, \eta, p) / (T - T_0 - q\eta), \quad (12)$$

$$T - T_0, \quad p = p_0, \quad \eta = 0; \quad T = T_K, \quad p = 0, \quad \eta = \eta_K, \quad (13)$$

где a — коэффициент температуропроводности. Задача анализировалась приближенными методами. Основные выводы приближенного анализа контролировались результатами численного решения системы (11) — (13) на ЭВМ.

Для численных расчетов задача приводилась к следующему безразмерному виду:

$$L_\Phi(d\pi/d\Theta) = [\gamma(1 + \beta\Theta)(z - 1) + \pi(\gamma - \beta)] / \{(\gamma - \beta)[\Theta + \gamma^{-1}(1 - z)]\}, \quad (14)$$

$$dz/d\Theta = (1/\omega^2) \cdot \{(z + z_0)^{-n} \pi^v \exp[\Theta/(1 + \beta\Theta)]\} / [\Theta + \gamma^{-1}(1 - z)],$$

$$d\xi/d\Theta = [\Theta + \gamma^{-1}(1 - z)]^{-1},$$

$$\Theta = -\gamma^{-1}, \quad z = 0, \quad \pi = 1; \quad \Theta = 0, \quad z = 1, \quad \pi = 0. \quad (15)$$

Здесь

$$\pi = p/p_0, \quad \Theta = (T - T_K)E/RT_K^2, \quad z = \eta/\eta_K, \quad \xi = xu/a;$$

$$L_\Phi = k_\Phi p_0 / 2a, \quad \omega^2 = u^2 / ak\eta_K^{-(n+1)} p_0^v \exp(-E/RT_K),$$

$$\gamma = RT_K^2 / E(T_K - T_0), \quad \beta = RT_K / E, \quad z_0 = \eta_0 / \eta_K.$$

¹ Конкретный вид функции $f(\eta)$ не является принципиальным, если зависимость скорости от глубины превращения существенно слабее температурной [7].

² Строго говоря, давление газа нигде в нуль не обращается. Равенство $p_K = 0$ означает, что давление достаточно мало, чтобы реакция практически прекратилась.

Параметры β , γ являются обычными в теории горения. Новым параметром, отражающим специфику процесса, является величина L_Φ , характеризующая отношение ширины зоны фильтрации ($l_\Phi \sim k_\Phi \rho_0 / 2u$) к зоне прогрева ($l_{пр} \sim a/u$) в волне горения. Параметр L_Φ — аналог числа Льюиса ($Le \sim D/a$), играющего важную роль в теории газовых пламен. Существенно отметить, что в отличие от числа Le , значения которого близки к единице, параметр L_Φ может изменяться в очень широких пределах, поскольку входящие в него величины независимы. В предельном случае очень медленной фильтрации ($L_\Phi \rightarrow 0$) система (14) — (15) сводится к уравнениям распространения фронта реакции в безгазовых системах, теория горения которых в последнее время получила значительное развитие [8].

Структура фронта. Анализ профиля давления. Обычно в волне горения выделяют зону собственно химического превращения и зону прогрева. В рассматриваемом случае, помимо указанных, имеется зона фильтрации — область существенного изменения давления газа. При больших значениях параметра $\gamma^{-1} (T_K - T_0) E / RT_K^2$ химическая реакция локализована в узком температурном интервале. Проведем приближенный анализ профиля давления в волне горения, полагая, что зона реакции бесконечно тонкая.

Вне зоны реакции уравнение (11) можно записать в виде

$$d\pi^2/d\vartheta = (1/L_\Phi) \cdot (\pi - \vartheta) / (\vartheta - 1), \quad \pi = p/p_0, \quad \vartheta = T/T_0. \quad (16)$$

Граничные условия к уравнению (16) (рассматривается случай недостатка окислителя в порах образца):

$$\vartheta = 1, \quad \pi = 1; \quad \vartheta = \vartheta_K, \quad \pi = 0.$$

Анализ интегральных кривых, приведенный в Приложении, показывает, что при заданном ϑ_K существует некоторое критическое

$$L_\Phi^* \approx \vartheta_K, \quad (17)$$

отделяющее монотонные профили давления ($L_\Phi > L_\Phi^*$) от профилей с максимумом ($L_\Phi < L_\Phi^*$).

На рис. 1 приведены характерные структуры фронта горения при различных значениях L_Φ/L_Φ^* , полученные в результате численного решения полной системы уравнений (14). Монотонное падение давления имеет место при больших значениях L_Φ , т. е. когда зона фильтрации значительно превышает зону прогрева ($l_{пр} \ll l_\Phi$). В противном случае ($l_\Phi \leq l_{пр}$) во фронте горения возникает пик давле-

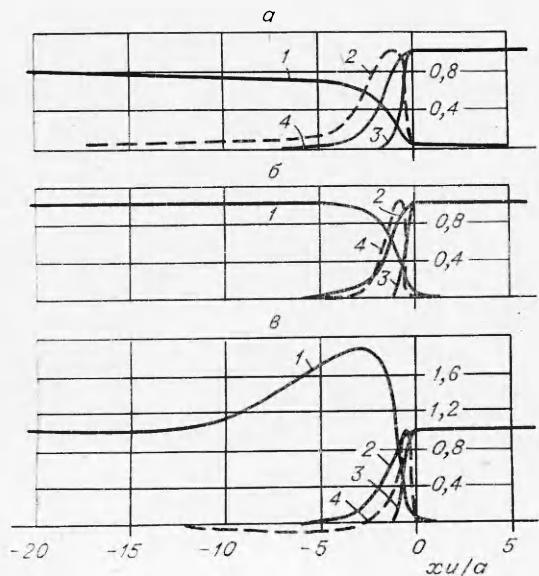


Рис. 1. Структура фронта горения.
1 — p/p_0 ; 2 — $(T - T_0)/(T_K - T_0)$; 3 — η/η_K ;
4 — v_Φ/v_Φ^{\max} . L_Φ/L_Φ^* : а) 2,5, б) 1, в) 0,18.

ния. Значение L_{ϕ}^* , определяемое (17), с точностью до нескольких процентов совпадает с величиной L_{ϕ}^* , найденной в результате численных расчетов.

При $L_{\phi} > L_{\phi}^*$ фильтрационный поток газа всюду направлен на встречу фронту горения (рис. 1, а, б). При наличии максимума давления ($L_{\phi} < L_{\phi}^*$) направление потока различно в отдельных участках волны горения (рис. 1, в). Вблизи зоны реакции скорость газа направлена к фронту, в точке максимума обращается в нуль и далее становится отрицательной, т. е. газ движется в ту же сторону, что и волна горения. В системе координат, связанной с фронтом, скорость газа положительна, т. е. поток окислителя всегда направлен к зоне реакции. Последнее следует непосредственно из первого интеграла уравнения (2)

$$\rho_r(u + v_{\phi}) = u(\rho_{r0} - \mu \rho_m \eta_k) \geq 0.$$

Условие возникновения максимума давления можно представить в виде

$$L_{\phi} < L_{\phi}^*, \quad (k_{\phi} p_0) / [2a(1 + q\eta_k T_0^{-1})] < 1$$

Учитывая, что разогревы, в волне горения значительны ($q\eta_k T_0^{-1} \gg 1$), а глубина превращения в соответствии с (10) пропорциональна p_0 , можно заключить, что влияние начального давления на структуру фронта горения слабое.

Основным параметром, определяющим профиль давления, является коэффициент фильтрации k_{ϕ} , который меняется в широких пределах в зависимости от дисперсности и природы частиц, условий прессования образца, сорта газа и других факторов [9]. Для капиллярной модели пористой среды величины k_{ϕ} определяется выражением

$$k_{\phi} = d^2 / 32\mu_r,$$

где d — характерный размер частиц; μ_r — вязкость газа.

Воспользовавшись экспериментальным значением k_{ϕ} , приведенным в [3], оценим величину L_{ϕ} при горении в азоте образцов, спрессованных из порошка циркония

$$k_{\phi} \sim 10^{-8} \text{ м}^4/\text{Н}\cdot\text{с}, \quad a \sim 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}, \quad L_{\phi} \sim 10\rho_0,$$

где p_0 — начальное давление газа, измеряемое в атмосферах. Значение $L_{\phi}^* \approx v_r$ не превосходит 10, поэтому в рассмотренном случае следует ожидать монотонных профилей давления в волне горения.

Приведенные значения k_{ϕ} соответствуют частицам циркония с размерами $d \sim 100$ мкм. В случае более мелких частиц, как, например, в системе бор — азот ($d \sim 1$ мкм), k_{ϕ} и L_{ϕ} могут быть существенно меньше.

Оценка максимальных давлений. Повышение давления во фронте горения может иметь не только отрицательные последствия, связанные с разрушением образца, но и способствовать образованию в процессе горения плотноупакованных продуктов — фаз высокого давления. В связи с этим представляет интерес оценить величину пиков давления, которые могут возникать при горении.

Значительное повышение давления во фронте может быть лишь в том случае, если максимум расположен в зоне высоких температур. Подставляя в знаменатель правой части (16) вместо ϑ значение ϑ_r (что соответствует замене михельсоновского профиля температур в прогретом слое линейным)

$$\vartheta = \vartheta_r + (\vartheta_r - 1)ux/a$$

и интегрируя получающееся при этом уравнение с учетом вытекающего из (16) равенства $\pi_{\max} = \vartheta_{\max}$, получим

$$\ln \frac{\pi_{\max}}{\vartheta_{\kappa}} = \frac{1}{2} \ln B + \frac{B}{2} \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\Delta}} \left(\operatorname{arctg} \frac{-B}{\sqrt{\Delta}} - \operatorname{arctg} \frac{2-B}{\sqrt{\Delta}} \right), & \Delta > 0 \\ \frac{1}{\sqrt{-\Delta}} \ln \left| \frac{B + \sqrt{-\Delta}}{-B + \sqrt{-\Delta}} \cdot \frac{2-B + \sqrt{-\Delta}}{2-B - \sqrt{-\Delta}} \right|, & \Delta < 0, \end{cases} \quad (18)$$

$$B^{-1} = 2(\vartheta_{\kappa} - 1)L_{\Phi}, \quad \Delta = 4B - B^2.$$

В соответствии с (18) $\pi_{\max}/\vartheta_{\kappa}$ монотонно возрастает с увеличением B (рис. 2). Максимально возможное повышение давления в волне горения соответствует величине ϑ_{κ}

$$\pi_{\max} \leq \vartheta_{\kappa}.$$

Анализ выражения (18) показывает, что, несмотря на уменьшение $\pi_{\max}/\vartheta_{\kappa}$ с возрастанием p_0 , абсолютное значение пика давления $p_{\max} = \pi_{\max} p_0$ увеличивается вместе с начальным давлением.

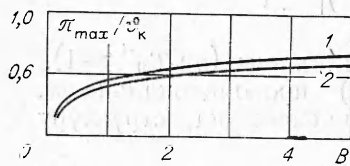


Рис. 2. Значения максимумов давления во фронте горения; $T_{\kappa}/T_0=8$, $RT_{\kappa}/E=0,1$. 1 — приближенная формула, 2 — численный расчет.

Зависимость p_{\max} от коэффициента фильтрации $k_{\Phi} \sim B^{-1}$ относительно слабая, однако, учитывая возможность изменения k_{Φ} в широком диапазоне значений (варьируя размер частиц, плотность упаковки и т. д.), можно полагать, что уменьшение коэффициента фильтрации может служить, наряду с увеличением начального давления p_0 , средством повышения пиков давления в зоне горения.

Скорость распространения фронта. Для определения скорости распространения фронта реакции проинтегрируем (14), полагая, что реакция сосредоточена в узком интервале температур вблизи T_{κ} :

$$u^2 = (n+1)(n+2) \frac{\lambda k}{Q_{\Phi M}^{\alpha}} \eta_{\kappa}^{-(n+2)} \int_{T_0}^{T_{\kappa}} \exp(-E/RT) p^{\nu}(T) dT. \quad (19)$$

При вычислении интеграла воспользуемся линейной аппроксимацией квадрата давления в зоне реакции

$$p^2(T) = k_1(T_{\kappa} - T), \quad (20)$$

где k_1 определяется из уравнения (13)

$$k_1 = -(dp^2/dT)_{T_{\kappa}} \approx 2T_{\kappa} a p_0 / k_{\Phi} (T_{\kappa} - T_0) T_0.$$

Подставляя (20) в (19) и производя интегрирование ($E(T_{\kappa} - T_0)/RT_{\kappa}^2 \gg \gg 1$), получим

$$u^2 = (n+1)(n+2) \frac{\lambda k}{Q_{\Phi M}^{\alpha}} \exp(-E/RT_{\kappa}) \eta_{\kappa}^{-(n+2)} \left(\frac{RT_{\kappa}^2}{E} \right)^{\left(\frac{\nu}{2}+1\right)} \times \\ \times \left[\frac{2T_{\kappa} a}{k_{\Phi}} \frac{p_0}{T_0(T_{\kappa} - T_0)} \right]^{\nu/2} \cdot \Gamma\left(\frac{\nu}{2} + 1\right), \quad \Gamma\left(\frac{\nu}{2} + 1\right) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\nu/2} dt. \quad (21)$$

Полученное выражение для скорости ограничено рамками применимости приближения (20). Принятая аппроксимация профиля давления заведомо неприменима при малых значениях L_Φ , т. е. когда зона фильтрации становится сравнимой с зоной реакции. При $L_\Phi \rightarrow 0$ скорость горения, определяемая выражением (21), стремится к бесконечности, тогда как из физических соображений ясно, что реальная скорость распространения при $L_\Phi \rightarrow 0$ должна оставаться конечной. Нетрудно найти приближенное значение этой скорости. При отсутствии фильтрации ($L_\Phi = 0$) давление газа связано с глубиной превращения и температурой следующим соотношением, вытекающим из (2):

$$p = p_0 T T_0^{-1} - \mu_r m R T \eta.$$

Предельное значение скорости, определяемое в приближении узкой зоны реакции, равно

$$u_0^2 = \frac{(2 - \nu) \dots (n + 2 - \nu)}{n!} \eta_{\text{к}}^{-(n+2-\nu)} \frac{\lambda k}{Q \rho_\nu} \left(\frac{R \mu_r m}{m} \right)^\nu \frac{R T_{\text{к}}^2}{E} \exp(-E/R T_{\text{к}}).$$

Величина u_0 является наибольшей скоростью распространения волны горения и определяет рамки справедливости выражения (21). Сравнение приближенных скоростей с точными значениями, полученными в результате численного решения задачи, приведено на рис. 3.

Анализируя зависимость скорости горения от параметров, следует отметить уменьшение скорости с увеличением коэффициента фильтрации. Падение скорости происходит вследствие уменьшения среднего давления в зоне реакции (а вместе с ним и скорости тепловыделения) при увеличении коэффициента фильтрации (см. рис. 1). Заметим, что аналогичная ситуация имеет место при распространении пламени в газах, где скорость горения падает с увеличением коэффициента диффузии, вследствие уменьшения концентрации исходной смеси в зоне реакции [10].

Среди других зависимостей отметим экспоненциальный рост скорости с температурой, а следовательно, и с начальным давлением газа

$$u \sim \exp(-E/R T_{\text{к}}), \quad T_{\text{к}} = T_0 + q \eta_{\text{к}}, \quad \eta_{\text{к}} = m p_0 (R T_0 \mu_r m)^{-1}.$$

Характерный размер зоны горения. При $L_\Phi = L_\Phi^*$ интегральную кривую $\pi^2(\vartheta)$ приближенно можно представить прямой линией (см. Приложение):

$$\pi^2 = (1/L_\Phi^*) (\vartheta_{\text{к}} - \vartheta) / 1 = (\vartheta_{\text{к}} - \vartheta) / \vartheta_{\text{к}}. \quad (22)$$

Подставляя в (22) профиль температур в зоне прогрева

$$\vartheta = 1 + (\vartheta_{\text{к}} - 1) \exp(ux/a),$$

получим распределение давления в волне горения

$$\pi \approx \sqrt{1 - \exp(ux/a)}.$$

Таким образом, при $L_\Phi = L_\Phi^*$ зона фильтрации и зона прогрева имеют один и тот же характерный размер, который и определяет пространственный масштаб зоны горения.

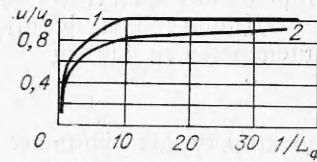


Рис. 3. Зависимость скорости горения от коэффициента фильтрации; $T_{\text{к}}/T_0 = 8$, $R T_{\text{к}}/E = 0,1$.

1 — приближенная формула (горизонтальный участок соответствует предельной скорости u_0);
2 — численный расчет.

Вне зоны прогрева ($T \approx T_0$) распределение давления имеет вид

$$(\pi - 1)/(\pi_* - 1) = \exp(u/L_\phi a + \pi_* - \pi),$$

где L_ϕ — координата, отсчитываемая от зоны прогрева; π_* — значение давления при $x_\phi = 0$. Характерный спад давления ($(\pi - 1)/(\pi_* - 1) = e^{-1}$) происходит на длине

$$l_\phi = (a/u)L_\phi[(1 - \pi_*)/e + \pi_*]. \quad (23)$$

Подставляя в (23) вместо π_* значение π_{\max} , получим верхнюю оценку зоны фильтрации при наличии максимума давления ($L_\phi < L_\phi^*$).

Для профилей без максимума из (16) имеем

$$\pi_* \approx \sqrt{L_\phi^*/L_\phi}.$$

При больших значениях L_ϕ ($L_\phi \gg L_\phi^*$) зона фильтрации становится значительно больше зоны прогрева, и ее размер

$$l_\phi \approx L_\phi a u^{-1} = k_\phi p_0 / 2u$$

определяет масштаб волны горения.

Длина зоны фильтрации довольно быстро падает с увеличением дисперсности частиц

$$l_\phi \sim d^{(n+5)/2},$$

поскольку коэффициент фильтрации увеличивается ($k_\phi \sim d^2$), а скорость горения уменьшается с ростом размера частиц d

$$u \sim \sqrt{k}, \quad k \sim d^{-(n+1)}.$$

Зависимость l_ϕ от давления определяется изменением скорости $u(p_0)$, которая является сильно возрастающей функцией температуры T_k , а следовательно, и давления p_0 . Оценка и сопоставление l_ϕ с реальными разрезами образца дает возможность сделать вывод о характере распространения фронта горения в тех или иных условиях. Стационарное горение может иметь место, если длина образца l_0 существенно больше l_ϕ .

В противном случае горение будет квазистационарным ($a/u \ll l_0 \ll \ll l_\phi$). Особенности такого распространения для образцов с бронированной боковой поверхностью рассмотрены в [5, 6].

Распространение фронта при избытке окислителя. Для реальных систем стехиометрическое содержание газа в порах образца возможно лишь при очень высоких давлениях (десятки килобар). При умеренных давлениях (сотни атмосфер) также возможны ситуации, когда газообразный реагент оказывается в избытке. В частности, такой случай может реализоваться, если ответственным за распространение фронта является процесс растворения газа в металле [11], поскольку для образования насыщенного твердого раствора требуется значительно меньшее количество газа, чем для образования фазы конечного продукта.

Полагая, что скорость реакции резко падает по окончании растворения (дальнейшее образование химического соединения происходит в режиме догорания), имеем

$$\eta_k = 1, \quad T_k = T_0 + q, \quad p_k = T_k T_0^{-1} p_0 - RT_k \mu_1 \rho_m m^{-1},$$

где μ_1 — предельная растворимость газа в металле.

Анализируя распределение давления во фронте горения аналогично рассмотренному ранее случаю $\pi_k=0$, можно показать, что для $0 < \pi_k < 1$ существует критическое значение параметра L_ϕ , разделяющее монотонные и экстремальные профили давления,

$$L_\phi^* = (\vartheta_k - \pi_k) / (1 - \pi_k^2).$$

При $L_\phi < L_\phi^*$, а также при $\pi_k \geq 1$ давление во фронте горения всегда имеет максимум, величина которого определяется выражением

$$\begin{aligned} \ln(\pi_{\max}/\vartheta_k) = & \frac{1}{2} \ln |(\pi_k \vartheta_k)^2 - B \pi_k \vartheta_k + B| + \\ & + \frac{B}{2} \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{\Delta}} \left(\operatorname{arctg} \frac{2\pi_k \vartheta_k - B}{\sqrt{\Delta}} - \operatorname{arctg} \frac{2-B}{\sqrt{\Delta}} \right), & \Delta > 0, \\ \frac{1}{\sqrt{-\Delta}} \ln \left| \frac{2\pi_k \vartheta_k - B - \sqrt{-\Delta}}{2\pi_k \vartheta_k - B + \sqrt{-\Delta}} \cdot \frac{2-B-\sqrt{-\Delta}}{2-B+\sqrt{-\Delta}} \right|, & \Delta < 0, \end{cases} \end{aligned} \quad (24)$$

$$B^{-1} = 2L_\phi(\vartheta_k - 1), \quad \Delta = 4B - B^2.$$

Зависимость скорости горения от давления оказывается более слабой, чем в случае $\pi_k=0$, поскольку температура T_k не зависит от p_0

$$u = \min \{u_1, u_0\},$$

$$u_0^2 = (1/I_0) (\lambda k / Q \rho_M) (T_k p_0 / T_0)^v (RT_k^2 / E) \exp(-E/RT_k),$$

$$u_1^2 = (1/I_1) (\lambda / Q \rho_M) \exp(-E/RT_k) (RT_k^2 / E)^{(1+v/2)} k_1^{v/2} \exp \Gamma(v/2 + 1, \Pi),$$

$$k_1 = (2T_k a p_0) / [k_\phi (T_k - T_0) T_0], \quad \Pi = p_k^2 E / k_1 RT_k^2,$$

$$\Gamma(v/2 + 1, \Pi) = \int_{\Pi}^{\infty} e^{-t} t^{v/2} dt.$$

Коэффициенты I_1, I_0 зависят от кинетики растворения газа в металле $f_1(\eta)$:

$$I_1 = \int_0^1 \frac{(1-\eta) d\eta}{f_1(\eta)}, \quad I_0 = \int_0^1 \frac{(1-\eta) d\eta}{f_1(\eta) (1+b\eta)^v}, \quad b = \mu_1 \rho_M RT_0 / p_0.$$

Размер зоны фильтрации определяется выражением (23), в которое вместо π_* следует подставить либо π_{\max} , вычисленное из (24), либо

$$\pi_* = \sqrt{L_\phi^* / L_\phi + \pi_k^2 (1 - L_\phi^* / L_\phi)}.$$

Авторы благодарят Б. И. Хайкина за внимание к работе и обсуждение результатов.

Приложение

Интегральные кривые $\pi^2(\vartheta)$ уравнения (16) в точке $\pi=1, \vartheta=1$ имеют особенность типа узла. При $L_\phi > 1/2$ все интегральные кривые проходят через эту точку, имея общую касательную (ось координат), за исключением одной с наклоном

$$(d\pi^2/d\vartheta)_{\pi=1, \vartheta=1} = -2/(2L_\phi - 1).$$

Значениям $L_\phi < 1/2$ отвечают интегральные кривые с общей касательной $(d\pi^2/d\phi)_{\pi=1, \phi=1} = -2/(2L_\phi - 1)$. Соответствующие профили всегда имеют максимум, расположенный на линии $\pi = \phi$.

В случае $L_\phi > 1/2$ интегральная кривая, выходящая из точки $\pi = 0, \phi = \phi_k$, может иметь или не иметь максимум в зависимости от соотношения между параметрами L_ϕ и ϕ_k . При заданном ϕ_k существует некоторое критическое значение $L_{\phi_k}^*$, разделяющее монотонные ($L_\phi > L_{\phi_k}^*$) и экстремальные ($L_\phi < L_{\phi_k}^*$) профили давления. Кривая, разделяющая эти два семейства, является особой интегральной кривой, имеющей в точке $\pi = 1, \phi = 1$ наклон $(d\pi^2/d\phi)_{\pi=1, \phi=1} = -2/(1 - 2L_\phi^*)$. Покажем, что при $\phi_k \gg 1$ эту интегральную кривую можно аппроксимировать прямой линией. В области $\phi > 1$ эта кривая имеет отрицательную вторую производную, т. е. ее наклон меняется монотонно.

Проведем из точки $\pi = 1, \phi = 1$ две прямые $\pi^2 = -(\phi - 1)K_{1,2} + 1$ с наклонами

$$K_1 = \phi_k / L_{\phi_k}^* (\phi_k - 1), \quad K_2 = 2/(2L_\phi^* - 1),$$

ограничивающими особую интегральную кривую снизу и сверху. Координаты пересечения прямых с осью абсцисс определяются равенствами:

$$\phi_1 = 1 + (1/K_1) = 1 + L_{\phi_k}^* (\phi_k - 1) / \phi_k < \phi_k, \quad (I)$$

$$\phi_2 = (1 + L_\phi^*) - 1/2 = 1/2 + L_\phi^* > \phi_k. \quad (II)$$

Из (I) и (II) следует

$$\phi_k > L_\phi^* > \phi_k - 1/2.$$

Поскольку значения ϕ_k полагаются существенно больше единицы, то можно считать $L_\phi^* \approx \phi_k$. Уравнение разделительной кривой имеет вид

$$\pi \approx \sqrt{(L_\phi^*)^{-1} (\phi_k - \phi)}.$$

Отделение Института химической физики
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
14/IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
2. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. СССР, № 255221, 1967. Бюллетень изобретений, 1971, 10.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов. Отчет ИХФ, Черногоровка, 1971.
4. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4.
5. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. Докл. АН СССР, 1974, 215, 3.
6. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. М., «Наука», 1975.
7. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.
8. A. G. Merzhanov. Archives of combustion processes, 1974, 1.
9. А. Э. Шейдеггер. Физика течения жидкостей через пористые среды. М., Гостехиздат, 1960.
10. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1.
11. И. П. Боровинская. IV Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Тезисы докладов. Черногоровка, 1974.