

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ВОЛНЕ СВС

Г. В. Мильников, Э. Н. Руманов

Институт структурной макрокинетики РАН,  
142432 Черноголовка

Кристаллизация неравновесных аморфных СВС-продуктов повышает скорость волны. Изучены режимы такого ускорения.

Влияние фазового перехода на структуру волны горения рассматривалось в [1]. Показано, что фронтальный переход, сопровождаемый скачком теплового потока, при определенных (критических) условиях сменяется объемным, в структуре волны формируется температурное плато. При этом фазовый переход считался равновесным и, следовательно, эндотермическим (выделение тепла невозможно, если равновесный переход обусловлен нагревом). В данной работе предполагается, что реакция синтеза дает неравновесные продукты, которые затем кристаллизуются. Выделяющееся тепло может подогревать зону реакции, так что скорость горения повышается по сравнению с вычисленной без учета кристаллизации. Чтобы кристаллизация могла произойти, температура плавления продуктов  $T_{пл}$  должна превышать температуру горения

$$T_{ад} = T_0 + (Q + L)/c, \quad (1)$$

где  $T_0$  — начальная температура;  $Q, L$  — теплоты реакции и плавления продуктов;  $c$  — удельная теплоемкость. Здесь и в дальнейшем для простоты записи все теплофизические величины приняты не зависящими от температуры и одинаковыми для всех компонентов рассматриваемой системы.

Если разность  $T_{пл} - T_{ад}$  относительно невелика (количественное выражение этого условия будет обсуждаться позднее), можно пренебречь зависимостью скорости кристаллизации  $W$  от температуры. Зависимость от концентрации  $b$  аморфного вещества принята в виде

$$W = W_0 b. \quad (2)$$

Можно показать, что использование степенных законов, отличных от линейного (2), не приводит к качественным изменениям излагаемых ниже результатов. Пусть узкая зона реакции расположена в плоскости  $x = 0$ . Тогда для зоны кристаллизации в согласии с (2) справедливо уравнение для температуры

$$\lambda T'' - \rho u c T' + L W_0 \exp(-W_0 x / \rho u) = 0 \quad (3)$$

с граничными условиями

$$x \rightarrow \infty : \quad T = T_{ад}, \quad (4)$$

$$x = 0 : \quad T = T_*, \quad (5)$$

$$\lambda T' = \rho u [c(T_* - T_0) - Q]. \quad (6)$$

Здесь  $\lambda, \rho$  — теплопроводность и плотность вещества;  $u$  — искомая скорость волны СВС, штрих означает дифференцирование по  $x$ ;  $T_*$  — темпе-

ратура зоны реакции. Из (3)–(5) следует связь между  $T_*$  и  $u$

$$[1 + (\rho u)^2 c (\lambda W_0)^{-1}] (T_* - T_1) = L c^{-1}, \quad (7)$$

$$T_1 = T_0 + Q c^{-1}, \quad (8)$$

при этом условие на тепловой поток (6) удовлетворяется тождественно, что есть следствие первых интегралов полной системы для задачи о волне горения с двумя зонами выделения тепла [2, 3]. В качестве замыкающего можно использовать соотношение

$$u^2 = u_0^2 \exp[E(T_1^{-1} - T_*^{-1})], \quad (9)$$

где  $u_0$  — скорость горения при  $T_* = T_1$ , когда поток тепла из зоны кристаллизации в зону реакции обращается в нуль;  $E$  — энергия активации реакции синтеза.

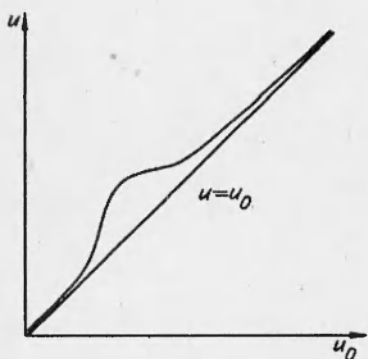


Рис. 1. Характерная зависимость скорости волны СВС  $u$  от скорости  $u_0$  без учета кристаллизации.

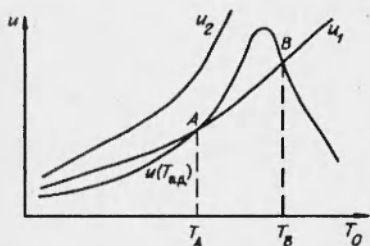


Рис. 2. Пример зависимости однозонных скоростей  $u$ ,  $u_1$  и  $u_2$  от начальной температуры  $T_0$ .

Зависимость  $u(u_0)$  схематически изображена на рис. 1. На кривой хорошо видны три характерных участка. Пока  $u_0 \ll \rho^{-1}(\lambda W_0 c^{-1})^{1/2}$  температура  $T_*$  близка к  $T_{ад}$ . По терминологии [3], это режим слияния, реакция и кристаллизация идут практически одновременно. При  $u_0 \gg (\rho c T_1)^{-1}(E L \lambda W_0)^{1/2}$  разность  $u^2 - u_0^2$  мала и перестает зависеть от  $u_0$  (для удобства линия  $u = u_0$  также изображена на рис. 1). Такое поведение близко к режиму отрыва. В обоих предельных случаях скорость волны  $u$  не зависит от скорости кристаллизации  $W_0$ . Зависимость от  $W_0$  имеет место лишь на промежуточном участке, что позволяет говорить о некотором сходстве с режимом управления. Конечно, для рассматриваемой протяженной зоны кристаллизации картина переходов между режимами (перестройка зонной структуры волны при критических значениях параметров), полученная в асимптотическом пределе узких зон [2, 3], размывается.

Если рассматривать фронтальную кристаллизацию (а не объемную, как до сих пор), то результаты [2, 3] можно непосредственно применить к интересующему нас взаимодействию зон реакции и кристаллизации. Для скорости фронта кристаллизации часто используется выражение [4]

$$u(T) = u_s e^{-\varepsilon/T} (e^{-L/T_{пл}} - e^{-L/T}), \quad (10)$$

где  $u_s$  — величина порядка скорости звука;  $\varepsilon$  — порядка энергии активации для коэффициента диффузии в твердом веществе. Если бы объемная кристаллизация сводилась к движению фронтов, созданных первоначально кристаллическими зародышами, то, согласно (10), температурная область, где  $W_0$  можно считать постоянной величиной, — это окрестность максимума  $u(T)$ . Ширина области  $\sim T_{пл}^2 \varepsilon^{-1}$ , если  $L \ll \varepsilon$ .

Пример зависимости однозонных скоростей  $u(T_{ад})$ ,  $u_1 \sim e^{-E/T_1}$  и  $u_2 \sim e^{-E/T_{ад}}$  от  $T_0$  представлен на рис. 2. Согласно [2, 3], интервал  $T_A < T_0 < T_B$  отвечает режиму управления, скорость волны СВС равна скорости фронта кристаллизации, следующего за зоной реакции. При  $T_A > T_0 > T_B$  должен реализовываться режим отрыва, когда фронт кристаллизации либо все больше отстает от зоны реакции, либо фронтальная кристаллизация уступает место объемной. При других значениях  $E, \varepsilon$ , предэкспоненциальных множителей и параметрах области реализации этих режимов определяются построением, аналогичным рис. 2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Безгазовое горение с фазовыми превращениями // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236, № 5. С. 1133–1136.
2. Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И. Распространение пламени при протекании в газе двух последовательных реакций // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 4. С. 591–599.
3. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н., Хайкин Б. И. Многозонное горение конденсированных систем // ПМТФ. 1972. № 6. С. 99–105.
4. Turnbull D. Crystal growth rate // Solid State Physics. L.: Acad. Books Ltd, 1956. V. 3. P. 290.

*Поступила в редакцию 5/VII 1994 г.*

---