

О «ШЕРОХОВАТОСТИ» ФРОНТА БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

В. К. Смоляков

Томский филиал Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
634055 Томск
maks@fisman.tomsk.su

Развиты представления о локальных искривлениях фронта горения — «шероховатостях», вызванных проникновением расплава в зону прогрева. На основании оценок характерных времен и масштабов отдельных стадий выявлены различные режимы горения и их взаимосвязь со структурными параметрами исходной смеси.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство существующих теоретических представлений о горении безгазовых гетерогенных систем базируется на положении о тепловой гомогенности порошковой среды [1]. Согласно этому положению в каждом участке волны горения находится статистически представительный набор частиц, имеющих одинаковую температуру. Основой концепции тепловой гомогенности является проведенный в [2] анализ задачи о горении модельной слоевой системы — «сэндвича», составленного из слоев твердых реагентов, образующих твердый продукт. В соответствии с [1, 2] критерием пренебрежения различий температур соседних частиц является малое значение отношения характерных времен теплопереноса (t_1) и массопереноса (t_2) в конденсированной фазе, выраженное числом Льюиса $Le = t_1/t_2 \ll 1$. Это обстоятельство позволяет не рассматривать массоперенос на масштабах, сопоставимых с размерами характерных зон волны горения.

На основе положения о тепловой гомогенности получила развитие и применение ячеистая модель структуры порошковой среды [3], суть которой заключается в представлении смеси совокупностью реакционных ячеек. Для двухкомпонентной смеси $A + B$ каждая из ячеек состоит из частицы более крупного реагента (например, B), окруженной мелкими частицами другого реагента (A), количество которых определяется заданным соотношением реагентов. Размер исходной ячейки R_* зависит от массового содержания реагентов C_A, C_B ($C_A + C_B = 1$), их плотностей ρ_A, ρ_B , размеров частиц R_A, R_B и пористости m . При $R_B > R_A$

$$R_* = R_B \left[\left(1 + \frac{C_A \rho_B}{C_B \rho_A} \right) \frac{1}{1 - m} \right]^{1/3}. \quad (1)$$

В единице объема порошковой среды содержится $N = (4\pi R_*^3/3)^{-1}$ ячеек. На одну частицу B в каждой ячейке приходится

$$n_A = \frac{C_A \rho_B}{C_B \rho_A} \left(\frac{R_B}{R_A} \right)^3 \quad (2)$$

частиц A . Использование ячеистой модели в рамках положения о тепловой гомогенности оказалось продуктивным для исследования кинетических [4] и структурных [5] факторов при горении СВС-систем. Одним из следствий модели тепловой гомогенности является плоский фронт адиабатического горения.

В работах [6, 7] с использованием прецизионной методики исследования волн горения выявлены локальные искривления фронта — «шероховатости» [6], которые наблюдаются в системах, образующих жидкую фазу. Наиболее заметны локальные искривления фронта при горении высокопористых образцов, образованных крупными плавящимися частицами. Режимы горения, в которых существенно проявляется тепловая гетерогенность передней части фронта, получили название «мерцающих» [7]. В системах, реагирующих без появления жидкой фазы, «шероховатость» фронта не обнаружена [7]. Существование «мерцающих» режимов только при наличии жидкости во фронте горения указывает на то, что возможная причина «шероховатости» фронта связана с действием расплавов.

Цель настоящей работы — определение влияния жидкости на локальные искривления

фронта горения и оценка действия этого фактора на горение гетерогенных смесей, реагирующих с участием расплавов.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЯВЛЕНИЯ

Скорость химического взаимодействия в гетерогенной системе определяется площадью поверхности контактов разноименных частиц. В исходной смеси реагентов ее величина мала. При заметно различающихся размерах частиц большинство частиц мелкодисперсного реагента А вообще не имеют непосредственных контактов с частицей реагента В. Так, например, для смеси Ti + В при $R_B/R_A = 10$ количество частиц А (бора) в реакционной стехиометрической ячейке, как следует из (2), ≈ 500 , а при пористости $m = 0,5$ относительный размер ячейки $R_*/R_A \approx 14,5$. Для смеси 5Ti + 3Si при отношении размеров частиц титана и кремния $R_A/R_B = 7$ число частиц кремния в ячейке $n_A \approx 170$, а относительный размер ячейки $R_*/R_A \approx 10$.

Активирующее действие на скорость химического превращения оказывает появление жидкой фазы. В результате смачивания и растекания расплава резко возрастает поверхность реагирования и уменьшается масштаб гетерогенности. Поэтому температуру появления жидкой фазы T_l можно рассматривать как естественную «обрезку» источника тепловыделения [8].

В наиболее распространенном на практике случае частицы легкоплавкого реагента В больше частицы тугоплавкого А и расплав растекается по капиллярам, образованным веществом А. Одновременно с растеканием жидкого реагента В в ячейке происходит химическое взаимодействие с частицами А (стенками капилляров). Если время растекания расплава (t_c) в ячейке мало по сравнению с временем химической реакции при температуре плавления (t_r), то жидкость растечется быстрее, чем произойдет полное химическое взаимодействие. Количество образовавшегося при этом продукта (раствора реагента А в расплаве В или твердого продукта АВ) может быть незначительным, несмотря на то, что именно химическое реагирование на периметре смачивания является одним из факторов, определяющих растекание [9, 10]. Условия реализации неравенства $t_c < t_r$ будут обсуждены ниже.

Оценки ширины зоны прогрева $x_* \approx a/u$ (a — коэффициент температуропроводности,

u — скорость горения) и анализ температурных профилей волны горения [11, 12] свидетельствуют о грубости представления гетерогенной смеси в зоне прогрева как статистического ансамбля. Так, согласно [11] при горении смеси Ti + В с размерами частиц титана $2R_B \approx 4,5 \cdot 10^{-5}$ м и бора $2R_A \approx 10^{-6}$ м длина участка от начальной температуры $T_0 \approx 290$ К до температуры появления жидкости $T_l \approx 1900$ К не превышает 10^{-3} м. Количество реакционных ячеек ($2R_* \approx 7 \cdot 10^{-5}$ м) и частиц титана на этой длине составляет соответственно ≈ 15 и ≈ 20 . При перепаде температур в рассматриваемой зоне ≈ 1600 К на каждой ячейке температура падает более чем на 100 К. Еще более значителен перепад температуры в ячейке, образованной мелкими легкоплавкими частицами Si и более тугоплавкой частицей Ti. Для смеси 5Ti + 3Si при размерах частиц титана $2R_A \approx 2 \cdot 10^{-4}$ м и кремния $2R_B \approx 3 \cdot 10^{-5}$ м размер ячейки составляет $2,8 \cdot 10^{-4}$ м, а длина прогретого слоя $\approx 10^{-3}$ м [12]. На этой длине помещается ≈ 4 ячейки, а падение температуры в отдельной ячейке превышает 200 К.

Таким образом, в зоне прогрева расположенные рядом реакционные ячейки и отдельные частицы в одной ячейке могут иметь различную температуру, тем более что основное термическое сопротивление зернистой среды сосредоточено в местах контактов частиц [13]. После плавления легкоплавкого реагента происходят растекание расплава и химическое превращение. Так как температура жидкости отличается от температуры тугоплавких мелкодисперсных частиц, особенно на периферии ячейки, растекание расплава сопровождается конвективным теплопереносом. Та часть жидкости, которая растекается в сторону исходной смеси, проникает в менее нагретую часть ячейки, образуя горячие участки с более равномерным, чем в исходной смеси, распределением реагентов. На этих участках могут образовываться локальные очаги реакции. В результате проникновения жидкости в исходную смесь появляется местное искривление передней границы растекания расплава, размер которого тем больше, чем больше отношение R_*/x_* (рис. 1). Неупорядоченность в расположении крупных легкоплавких частиц и ячеек в смеси (стохастичность исходной структуры) проявляется в неодновременном протекании подобных процессов в соседних ячейках, что приводит в конечном итоге к «мерцанию» волны горения.

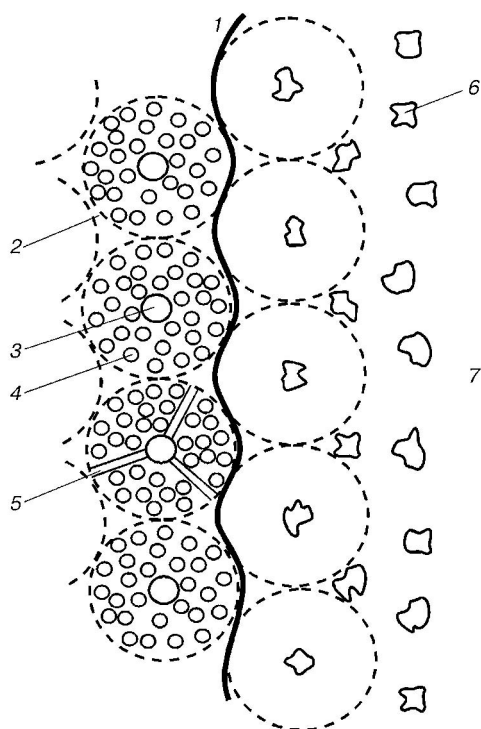


Рис. 1. Плоский аналог структуры среды:

1 — граница растекания расплава; 2 — реакционная ячейка; 3, 4 — частицы В, А; 5 — капилляр; 6 — поры; 7 — конечный продукт

Описанная картина относится к случаю плавления более крупного реагента. Если первыми плавятся более мелкие частицы, как в приведенном для системы $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ примере, то растекание расплава А (кремния) по частице В (титана) проходит одновременно с коагуляцией контактирующих жидких капель А. Искривления образуются за счет течения в исходную смесь расплава кремния или жидкого раствора обоих реагентов (температуры плавления отличаются на $\approx 300\text{ K}$).

В зависимости от структурных и теплофизических характеристик смеси скорость сгорания отдельных ячеек, а следовательно, и макроскопическая скорость горения могут контролироваться скоростью химической реакции, скоростью растекания расплава (скоростью увеличения поверхности реакции) или скоростью нагрева ячейки до температуры появления расплава. В первом случае, когда медленной стадией является химическое превращение, фронт горения распространяется по твердожидкой суспензии, содержащей незначительное количество продукта. Искривление границы, отделяющей область растекания рас-

плава от исходной смеси, приводит к искривлению поверхности максимальной скорости тепловыделения, по перемещению которой в направлении исходной смеси находится скорость горения. Если медленной стадией является растекание, фронт горения практически совпадает с поверхностью растекания. В случае крупной «шероховатости» фронт горения может распадаться на отдельные микрофронты в ячейках. Когда лимитирующим фактором является стадия нагрева, распространение фронта горения обеспечивает совокупность микровзрывов в ячейках. Взаимное влияние процессов в отдельных ячейках определяется их тепловой связью.

В настоящей работе рассматриваются два случая: 1) малых искривлений ($R_*/x_* < 1$), когда распространение фронта контролируется химической реакцией или растеканием расплава, 2) больших искривлений ($R_*/x_* \geq 1$), когда наиболее медленной стадией является прогрев. В первом случае при предельном переходе $R_*/x_* \rightarrow 0$ результаты должны соответствовать модели тепловой гомогенности.

ОЦЕНКИ И ИЕРАРХИЯ ХАРАКТЕРНЫХ ВРЕМЕН И МАСШТАБОВ

В зависимости от параметров течения расплава в холодную смесь, скоростей тепловыделения и теплообмена на межфазной границе возможны либо разогрев текущей жидкости, либо охлаждение расплава до температуры кристаллизации. Точное математическое описание проникновения расплава в зону прогрева должно включать рассмотрение неоднородного течения жидкости по участкам среды из тугоплавких частиц с одновременным химическим взаимодействием на границе раздела «твердый реагент — расплав». Решение такой задачи представляет серьезные трудности. Однако для целей настоящей работы: предложить модель процесса и дать оценки действия этого фактора на распространение фронта горения — достаточно рассмотреть упрощенную одномерную постановку задачи.

Определим параметры растекания жидкого более крупного реагента. Структурные характеристики среды будем считать неизменными. Предположим также, что изменение радиуса капилляра r_c мало по сравнению с его длиной, а изменением количества движения расплава, связанным с массообменом между жидкой и твердой фазами при химическом взаи-

модействии, можно пренебречь по сравнению с силой вязкого трения. Считаем также, что с повышением температуры уменьшение вязкости жидкости компенсируется уменьшением текучести из-за растворения в расплаве реагента А (при образовании жидкого продукта) или сужением капилляра (при образовании твердого продукта). Последнее предположение позволяет считать вязкость расплава μ в ячейке постоянной. Поскольку предметом исследования являются смеси с заметно различающимися компонентами, основным механизмом растекания в ячейке является объемное растекание [14, 15]. Кроме того, отметим, что параметры движения жидкости, хорошо смачивающей твердую фазу, в зернистых средах (моделируемых обычно четочными капиллярами) отличаются от соответствующих величин в цилиндрических капиллярах только поправочными коэффициентами. Поэтому ограничимся рассмотрением течения расплава в цилиндрическом капилляре.

Движение жидкости по капилляру из неограниченного источника в таких предположениях описывается уравнением [14]

$$\frac{d}{dt} \left(l \frac{dl}{dt} \right) = \frac{\Delta p}{\rho} - \frac{8\mu l}{\rho r_c^2} \frac{dl}{dt},$$

где t — время; l — длина пути, пройденная жидкостью; $\Delta p = 2\sigma/r_c$ — капиллярное давление; σ — поверхностное натяжение; ρ — плотность жидкости (в дальнейшем полагается, что плотности всех составляющих гетерогенной среды равны). Решение уравнения имеет вид

$$l = \left(\frac{r_c^2 \Delta p}{4\mu} \right)^{1/2} \left(t - t^* \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{t^*} \right) \right] \right)^{1/2},$$

где $t^* = \rho r_c^2 / 8\mu$ — время установления квазистационарного режима. Для $\rho \approx 10^3$ кг/м³, $r_c \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$ м, $\mu \approx 10^{-3}$ Па·с это время составляет $10^{-5} \div 10^{-7}$ с. Соответствующая ему длина растекания $3 \cdot 10^{-6} \div 1,4 \cdot 10^{-4}$ м, т. е. для тонких капилляров длина установления квазистационарного режима сопоставима с их диаметром [14]. Поэтому при $r_c \approx R_A \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$ м, $R_*/R_A > 10$ можно использовать квазистационарное уравнение

$$\frac{dl}{dt} = v = \frac{r_c^2}{8\mu} \frac{\Delta p}{l} \quad (3)$$

и следующие из него время t_c и длину пути l :

$$t_c = \frac{4l^2\mu}{r_c^2\Delta p}, \quad l^2 = \frac{r_c^2\Delta p t_c}{4\mu}. \quad (4)$$

При больших диаметрах капилляров для оценки t_c , l и скорости течения v следует использовать общее решение или вычислять осредненные величины, сведя неустановившееся течение к эффективному установившемуся [15]. Отметим, что время капиллярного течения t_c превышает времена растекания по другим механизмам, т. е. определенная по (3) скорость растекания оказывается минимальной [14, 15].

Необходимым условием течения расплава в сторону холодной смеси является поддержание температуры жидкости не меньше температуры ее плавления. Скорость тепловыделения реакции на межфазной границе «жидкость — твердое вещество» представим в виде

$$W = Q\rho \frac{d\eta}{dt}, \quad (5)$$

где Q — тепловой эффект; $d\eta/dt = k(T)f(\eta)$, $k(T)$, $f(\eta)$, η — скорость реакции, константа скорости, кинетический закон, глубина превращения. В гетерогенных системах с масштабом гетерогенности, большим молекулярно-кинетического размера ($\approx 10^{-8} \div 10^{-9}$ м), наиболее медленной стадией химического превращения является, как правило, транспорт реагентов. Поэтому за скорость реагирования примем скорость диффузионного массопереноса

$$\frac{d\eta}{dt} \approx \frac{D(T)}{r_d^2}, \quad (6)$$

r_d — характерный масштаб диффузии. В случае образования жидкого ($r_d \approx r_c$) и твердого ($r_d \approx R_A$) продуктов под T и $D(T)$ будем понимать температуру T_i и коэффициент диффузии $D_i(T_i)$ в расплаве ($i = 1$) или твердом продукте ($i = 2$).

Скорость отвода тепла в твердую фазу (стенки капилляра)

$$W_1 \approx 2\alpha(T_1 - T_2)/r_c. \quad (7)$$

Коэффициент теплообмена между жидкостью и зернистой средой α характеризуется числом Нуссельта $Nu = 2\alpha R_A/\lambda$, где λ — коэффициент теплопроводности. Значения Nu получим из формулы [13]

$$Nu = 2 + 0,106 Re Pr^{1/3},$$

где $Re = 2v\rho R_A/\mu$ — число Рейнольдса, $Pr = \mu c/\lambda$ — число Прандтля, c — теплоемкость. Из анализа возможных механизмов объемного растекания жидкости в порах известно, что $Re < 10$ [15]. Так как для металлических расплавов $Pr^{1/3} \approx 1$, число Нуссельта можно считать постоянным: $Nu \approx 2$. Заметим, что стабилизированная теплоотдача при ламинарном течении в трубе характеризуется числом $Nu \approx 3,66$ [16].

В силу экспоненциальной зависимости коэффициента диффузии от температуры $D(T) = D_0 \exp(-E/RT)$, где D_0 , E — предэкспонент и энергия активации, R — газовая постоянная, снижение температуры в большей степени уменьшает приток тепла, чем теплоотвод. Поэтому, полагая $r_c \approx R_A$, необходимое условие при образовании жидкого продукта запишем так:

$$Q\rho \frac{D_1(T_l)}{r_c} \geq 2\alpha(T_l - T_2).$$

Это соотношение можно представить в виде соотношения времени химического взаимодействия при температуре плавления реагента B

$$t_r \approx r_c^2/D_1(T_l) \quad (8)$$

и характерного времени теплообмена между фазами

$$t_\alpha \approx Q\rho r_c/2\alpha(T_l - T_2).$$

Это соотношение имеет вид неравенства

$$t_r \leq t_\alpha. \quad (9)$$

Физический смысл условия (9) — теплоприход на поверхности раздела твердой и жидкой фаз в результате химического взаимодействия превышает теплоотвод на нагрев твердой фазы. В этом случае сохраняется текучесть расплава.

В зоне прогрева до плавления реагента B в распределение температуры в стационарной волне горения, движущейся с макроскопической скоростью u , описывается выражением

$$T_2 = (T_l - T_0) \exp\left(\frac{u}{a}x\right) + T_0, \quad -\infty \leq x \leq 0. \quad (10)$$

В (10) начало координат ($x = 0$) совмещено с поверхностью легкоплавкой частицы (начало капилляра); T_0 — начальная температура смеси. С использованием (10) характерное время теплообмена представим в виде

$$t_\alpha \approx \frac{r_c^2 Q\rho}{Nu\lambda(T_l - T_0)[1 - \exp(x/x_*)]}.$$

Его минимальное значение

$$t_\alpha^0 \approx \frac{Q\rho r_c^2}{Nu\lambda(T_l - T_0)}. \quad (11)$$

Если $t_\alpha^0 > t_r$, то течение расплава в исходную смесь не лимитировано теплообменом.

В случае $t_\alpha^0 \leq t_r$ длина растекания l_α ограничена теплообменом жидкости со стенками капилляра, при этом она может быть как больше, так и меньше длины капилляра в ячейке. Найдем координату, соответствующую пределу растекания расплава. Температура твердой фазы (стенок капилляра) T_2^* , при которой $W = W_1$, $T_1 = T_l$, определяется из уравнения

$$Q\rho \frac{d\eta}{dt} = \frac{2\alpha(T_l - T_2^*)}{r_c},$$

а координата — из (10). При образовании жидкого продукта

$$T_2^* \approx T_l \left[1 - \frac{(T_l - T_0)t_\alpha^0}{T_l t_r}\right], \quad (12)$$

$$l_\alpha \approx -\frac{a}{u} \ln\left(1 - \frac{t_\alpha^0}{t_r}\right),$$

где t_r , t_α^0 заданы формулами (8), (11). Так как выбрана минимальная оценка t_α , то формулы (12) дают верхние оценки.

Если в результате реакции образуется твердый продукт, то уравнение для нахождения температуры T_2^* имеет вид

$$Q\rho \frac{D_2(T_2^*)}{R_A^2} = \frac{2\alpha(T_l - T_2^*)}{r_c}.$$

Его решение в линейном приближении:

$$T_2^* \approx T_l \left[1 - \frac{t_\alpha^0(T_l - T_0)/t_r T_l}{1 + t_\alpha^0(T_l - T_0)/\beta T_l t_r}\right] \approx T_l(1 - \beta),$$

где $\beta = RT_l/E < 1$, $t_r = D_2(T_l)/R_A^2$; t_α^0 определяется из (11). Подставляя найденное решение в (10), получим оценку длины растекания в случае твердофазной реакции:

$$l_\alpha \approx -\frac{a}{u} \ln\left(1 - \frac{T_l \beta}{T_l - T_0}\right) \approx \frac{a}{u} \frac{T_l \beta}{T_l - T_0}.$$

Время растекания расплава на длину l_α находится из формулы

$$t_c \approx 2\mu l_\alpha^2 / r_c \sigma. \quad (13)$$

Из полученных оценок масштаба растекания следует постоянство произведения $l_\alpha u$, имеющее ясный физический смысл: чем меньше скорость горения, тем больше глубина прогрева вещества и больше длина растекания.

Для растекания на некоторую длину l_* в случаях жидкого и твердого продуктов необходимо выполнение соответствующих неравенств:

$$u < \frac{a}{l_*} \left| \ln \left(1 - \frac{t_\alpha^0}{t_r} \right) \right|, \quad u < \frac{a T_l \beta}{l_* (T_l - T_0)}. \quad (14)$$

При нарушении условий (14) расплав не сможет растечься на глубину, большую l_* , из-за кристаллизации жидкости в капилляре.

Существование трех характерных времен: теплообмена (t_α), растекания (t_c) и химического реагирования (t_r) — предполагает возможные соотношения между ними.

При медленном теплообмене длина растекания в капилляре не ограничена теплоотводом в холодные стенки (условия (9), (14) выполнены) и равна максимальной, определяемой размерами стехиометрической ячейки: $l_* = l_0 = R_* - R_B$. Время растекания находится из (4). Размер «шероховатостей» $l_0/x_* < 1$. В этом случае возможны два варианта:

- 1) $t_\alpha \geq t_r \geq t_c$, лимитирующая стадия — химическая реакция;
- 2) $t_\alpha \geq t_c \geq t_r$, лимитирующая стадия — капиллярное растекание.

Отметим, что последние части цепочки этих неравенств исследовались в [17] в рамках модели тепловой гомогенности. В настоящей работе, в отличие от [17], предположение о тепловой гомогенности не используется. Из сопоставления характерных времен t_c и t_r следует, что при образовании жидкого продукта, если

$$r_c^3 > 2(R_* - R_B)^2 \mu D(T_l) / \sigma, \quad (15)$$

горение определяется в основном скоростью химического взаимодействия, а растекание практически не влияет на процесс. В зернистой среде радиус капилляра выражается через пористость и удельную поверхность частиц S_0 следующим образом [18]:

$$r_c \approx 2m/S_0 \approx 2mR_A/3(1-m),$$

и условие (15) приобретает вид

$$R_A^3 > 27D(T_l)(R_* - R_B)^2 \mu (1-m)^3 / 4\sigma m^3. \quad (16)$$

При обратном знаке неравенства распространение зоны горения контролируется скоростью течения жидкости в порах. Главным отличием проявления лимитирующего действия стадий при горении является температурная чувствительность [17].

При $t_r < t_\alpha^0 < t_c$ масштаб растекания $l_c \approx l_0 \sqrt{t_\alpha^0/t_c}$. Это случай медленного течения. Время растекания вычисляется из (13) при замене $l_\alpha = l_c$.

Области реализации различных режимов при $t_\alpha^0 > t_r$ представлены на рис. 2, а ($\xi = R_B/R_A$). Кинетическому режиму соответствует область $\xi_1 < \xi < \xi_2$, а капиллярному — $\xi_2 < \xi < \xi_3$. Величины ξ_2, ξ_3 находятся из сопостав-

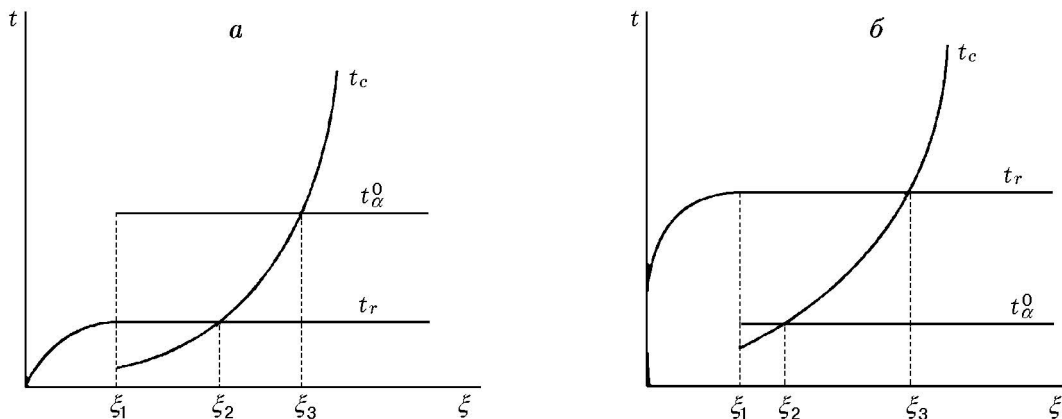


Рис. 2. Схематическое представление времен отдельных стадий в зависимости от относительного размера легкоплавкой частицы в случае $t_\alpha^0 \geq t_r$ (а) и $t_\alpha^0 < t_r$ (б)

ления времен t_c (4), t_r (8) и t_c (4), t_α^0 (11) соответственно. Координата ξ_1 изображена условно. Она ограничивает область $\xi < \xi_1$, в которой нет объемного растекания, а диффузионный масштаб определяется размерами обоих реагентов. Значение ξ_1 близко к 1. В области $\xi_1 < \xi < \xi_3$ растекание полное, в области $\xi > \xi_3$ длина растекания l_c . В случае $t_\alpha^0 < t_r$ (рис. 2, б) растекание в сторону исходной смеси ограничено теплоотводом и возможно только в области $\xi_1 < \xi < \xi_2$.

При увеличении размера ячейки нарушаются условия (9), (14) и растекание в сторону исходной смеси ограничено. Масштаб растекания определяется величиной l_α либо l_c , время растекания вычисляется из (13). Реагирование в отдельной ячейке начинает носить колебательный характер, обусловленный периодичностью стадий растекания, тепловыделения от химической реакции и прогрева.

С дальнейшим увеличением размеров ячеек (легкоплавких частиц и пористости) размер «шероховатостей» еще более возрастает. При этом на скорость реагирования начинают существенно влиять времена прогрева ячейки и расплавления частицы В в отдельной ячейке. Например, в расчетах горения цепочки реакционных ячеек с учетом плавления легкоплавкого реагента [19] получена колебательная зависимость координаты фронта от времени (см. рис. 1 в [19]). Еще более предельная ситуация рассмотрена в работах [20–22], где предполагается, что лимитирующей стадией распространения фронта реакции может быть передача тепла от слоя к слою. Такой режим горения получил название эстафетного [23]. Его основным отличием от обычного режима горения является чередование вспышек и депрессий. Во время вспышки происходит быстрое химическое взаимодействие в отдельном слое, во время депрессии — относительно медленный нагрев вещества в слое [7, 23]. В рамках созданной в [20] модели показано, что в предельном случае скорость горения не зависит от кинетических параметров и определяется только теплофизическими характеристиками гетерогенной среды.

Анализ крупномасштабной «шероховатости» ($l_0/x_* \geq 1$) проведем для случая, близкого к эстафетному режиму, основываясь на выявленной в [20] аналогии эстафетного горения с последовательным воспламенением отдельных слоев. Так как в рассматриваемой ситуации нет специального разделения гетероген-

ной среды на отдельные слои, как в экспериментах [23], необходимо определить характерный размер слоев, сгорающих во время вспышки. Рассмотрим процесс реагирования в отдельной ячейке после того, как сгорела предыдущая. В течение некоторого времени t_t ячейка прогревается, находящийся в ее центре компонент В плавится, затем расплав растекается. Во все стороны, кроме направления распространения фронта, расплав растекается на максимальную глубину l_0 , а в сторону исходной смеси — на расстояние, меньшее l_0 . После растекания происходит химическое превращение, вещество дополнительно разогревается и расплав растекается в сторону исходной смеси до границ ячейки. Размер ячейки, о чем свидетельствуют приведенные выше примеры, по порядку величины соответствует размеру крупного легкоплавкого реагента. Отсюда следует, что основное время задержки приходится на первый этап, во время которого прогревается и реагирует большая часть ячейки. Таким образом, в качестве характерного размера следует выбрать размер ячейки. Суммарное время сгорания одной ячейки

$$t_\Sigma \approx t_t + t_r + t_c, \quad (17)$$

где

$$t_t \approx c_* \rho V / \alpha_* S \quad (18)$$

— время нагрева; V — объем ячейки; α_* — коэффициент, характеризующий теплообмен между сгоревшими участками образца с капиллярно-пористой структурой и зернистой структурой в нагреваемой ячейке; S — поверхность, через которую происходит нагрев; $c_* = c + C_B Q_m \delta(T - T_l)$ — теплоемкость среды; c — константа; Q_m — теплота плавления В; $\delta(T - T_l)$ — дельта-функция. Коэффициент теплообмена можно оценить по формуле

$$\alpha_* \approx \text{Nu} \lambda_* / 2R_A \approx \lambda_* / R_A, \quad (19)$$

где λ_* — теплопроводность газа. Величина t_t в соответствии с выбором теплоемкости среды включает в себя время плавления частицы В.

ОЦЕНКИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ

В результате растекания расплава, образованного крупной легкоплавкой частицей, по мелкодисперсному компоненту резко уменьшается масштаб гетерогенности — длина массопереноса для химического реагирования. Если

до растекания он составлял $\approx R_* - R_B$, то после растекания характерный масштаб химического реагирования составляет $\approx R_A$. Например, для широко используемых в практике систем «переходный металл — углерод (бор)» $R_A \approx 10^{-7} \div 10^{-6}$ м, а размер частиц металла может быть $\approx 10^{-3}$ м. Следует отметить также эффект измельчения твердого компонента при контактном взаимодействии с жидким [24]. В системах с обоими плавящимися реагентами уменьшению масштаба гетерогенности способствует неустойчивость межфазной границы раздела [25]. Таким образом, растекание расплава уменьшает существовавший в исходной смеси масштаб гетерогенности. Однако «плата» за такое превращение структуры — появление локальных искривлений передней части фронта. Иными словами, гетерогенность среды как ее качественная характеристика не исчезает при растекании, а трансформируется в «шероховатость».

В общем случае для описания распространения тепла по гетерогенной среде с масштабом неоднородностей (размером ячеек и частиц), сопоставимым с размером исследуемой области, необходимо рассматривать уравнения теплопроводности для каждой составляющей смеси. Для получения оценок скорости горения при мелкомасштабной «шероховатости» будем использовать упрощенные феноменологические представления о переносе тепла в гетерогенной системе, взяв одну и ту же температуру для всей гетерогенной среды, и различать крупномасштабную ($l/x_* \geq 1$) и мелкомасштабную ($l/x_* < 1$) «шероховатости».

Мелкомасштабная «шероховатость» фронта горения. Это случай слабого отклонения от модели тепловой гомогенности. Ему соответствует хоть и конечное, но большое число частиц и реакционных ячеек в волне горения. Для рассматриваемого одномерного приближения необходимо найти скорость плоского стационарного фронта горения, соответствующую макроскопической скорости движения неплоского фронта, искривления которого вызваны конвективным теплопереносом в ячейках. Под макроскопической скоростью горения здесь понимается отношение представительной длины порошковой среды, включающей статистически достоверную совокупность структурных элементов, к времени ее сгорания. Определение скорости движения плоского фронта, эквивалентной скорости искривленного фронта, замы-

кает схему получения взаимосвязанных оценок мелкомасштабной «шероховатости» в одномерном приближении.

Будем полагать, что изменение скорости горения по сравнению со значением, полученным в модели тепловой гомогенности, невелико и связано с увеличением теплопереноса в сторону исходной смеси текущим расплавом. Введем эффективный коэффициент теплопроводности $\lambda_* = \lambda + \Delta\lambda$. Величину поправки $\Delta\lambda$ выберем в виде конвективного теплопереноса, умноженного на меру «шероховатости»:

$$\Delta\lambda = c\rho v l_* (l_*/x_*). \quad (20)$$

В системе координат, движущейся справа налево со скоростью горения u , уравнение теплопроводности имеет вид

$$c_*\rho u \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_* \frac{dT}{dx} \right) + Q\rho u \frac{d\eta}{dx}. \quad (21)$$

Граничные условия:

$$x = -\infty: \quad T = T_0, \quad \eta = 0;$$

$$x = \infty: \quad dT/dx = 0, \quad \eta = 1.$$

Кинетический режим горения. В случае лимитирующего действия химической реакции из уравнений (6), (21) с учетом (3), (20), пренебрегая зависимостью вязкости расплава от температуры ($\mu = \text{const}$), для узкой зоны реакции [16] получим оценку скорости горения:

$$u^2 \approx u_0^2 (1 + r_c \sigma l_* u / 4a^2 \mu), \quad (22)$$

где

$$u_0 \approx (2\lambda R T_f^2 D(T_f) / Q E \rho r_d^2)^{1/2}$$

— скорость горения в приближении тепловой гомогенности,

$$T_f = T_0 + (Q - C_V Q_m) / c \quad (23)$$

— температура горения. Так как ищется поправка к скорости горения u_0 (т. е. второе слагаемое в скобках формулы (22) должно быть меньше первого), выражение (22) можно представить в виде

$$u \approx u_0 (1 + r_c \sigma l_* u_0 / 8a^2 \mu). \quad (24)$$

Следует отметить, что в общем случае скорость u_0 может зависеть от равномерности растекания расплава в ячейке, т. е. от структурных факторов — размеров частиц и пористости [5].

Для корректности оценки (24) необходимо выполнение неравенства

$$u < 4\mu a^2 / r_c \sigma l_*. \quad (25)$$

Нарушение этого неравенства апостериори свидетельствует о невыполнении при заданных значениях параметров исходного предположения о мелкомасштабной «шероховатости». Требуется проверка также и условие растекания (14), т. е. выбор величины l_* в полученных формулах. Если неравенства (14) выполняются для $l_* = l_0$ и $u(l_0)$, то растекание проходит по всей ячейке. Одновременное выполнение неравенств (14), (25) при $l_* = l_0$ позволяет считать «шероховатость» мелкомасштабной и использовать для оценки скорости горения формулу (24). Невыполнение одного из условий (14), (25) указывает, что реализуется режим горения с более крупной «шероховатостью».

Капиллярный режим. Для оценки скорости горения, когда лимитирующей стадией является увеличение межфазной поверхности реакции (растекание), рассмотрим систему уравнений, состоящую из уравнения теплопроводности (21) и уравнения капиллярного растекания (3). Глубину превращения определим как отношение пройденного жидкостью пути в капилляре к максимально возможному значению длины растекания $(R_* - R_B)$, которое следует из соотношения реагентов в исходной смеси. Таким образом, роль кинетического уравнения в рассматриваемом случае будет играть следующее из (3) уравнение

$$u \frac{d\eta}{dx} = \frac{r_c \sigma}{4\mu l_0^2 \eta}. \quad (26)$$

Приближенно интегрируя систему (21), (26), получим

$$u^2 \approx u_*^2 (1 + r_c \sigma l_* u / 4\mu a^2), \quad (27)$$

где u_* — скорость горения в приближении тепловой гомогенности:

$$u_* \approx (3\lambda r_c \sigma (T_f - T_0) / 2\mu Q \rho l_*^2)^{1/2}. \quad (28)$$

Для справедливости формулы (27) и следующей из нее оценки скорости

$$u \approx u_* (1 + u_* r_c \sigma l_* / 8a^2 \mu) \quad (29)$$

необходимо выполнение неравенств (14), (25) при $l_* = l_0$.

Отметим, что подобные результаты для малых отклонений от модели тепловой гомогенности можно получить, если вместо коэффициента теплопроводности l_* использовать эффективный тепловой поток

$$q \approx \lambda \frac{dT}{dx} + v c \rho T_l \left(\frac{l_*}{x_*} \right).$$

Соответствующие поправки (вторые слагаемые в (24), (29)) отличаются в $T_l / (T_f - T_0)$ раз.

Использованное при получении оценок положение об увеличении теплопереноса соответствует общим представлениям о распространении искривленных фронтов с масштабом тепло- и массопереноса, меньшим длины волны горения [8, 16].

Крупномасштабное проявление тепловой гетерогенности смеси. Оценку скорости сгорания ячейки в рассматриваемом случае получим с учетом малых поправок к времени химической реакции и времени растекания. Используя выражения для соответствующих времен, в этом случае из (17) имеем

$$t_\Sigma \approx \frac{c_* \rho V}{\alpha_* S} \left\{ 1 + \frac{\alpha_* S}{c_* \rho V} \left[\frac{r_d^2}{D(T_l)} + \frac{2(R_* - R_B)^2 \mu}{r_c \sigma} \right] \right\},$$

где в качестве температуры реакции выбрана температура плавления, при которой время t_r максимально. Скорость сгорания одной реакционной ячейки размером $2R_*$ составляет

$$u \approx \frac{2R_* \alpha_* S}{c_* \rho V} \left\{ 1 + \frac{\alpha_* S}{c_* \rho V} \left[\frac{r_d^2}{D(T_l)} + \frac{2(R_* - R_B)^2 \mu}{r_c \sigma} \right] \right\}^{-1}. \quad (30)$$

В предельном случае, когда времена реакции и растекания пренебрежимо малы по сравнению с временем нагрева, соотношение (30) соответствует формуле, полученной в [22]. Решение (30) в силу принятых допущений справедливо при $(t_c + t_r) < t_t$.

Вследствие последовательности стадий (нагрев от соседней ячейки, затем тепловыделение от химической реакции) температура сгорания ячейки T_f^* превышает адиабатическую (23). Максимальное превышение составляет величину разогрева от начальной температуры до температуры плавления частицы В, т. е. $T_f^* \approx (T_l - T_0) + T_f$. Предварительный

прогрев ячейки важен для возможности растекания расплава. В случаях, близких к эстафетному режиму, температура по всей ячейке примерно одинакова ($T \approx T_l$), и растекание расплава не лимитировано условиями типа (9), (14).

В случае крупномасштабной «шероховатости» понятие скорости горения нуждается в уточнении. Для идеально перемешанной смеси со сферическими частицами компонентов монофракционного состава локальные неоднородности передней части фронта горения имеют определенным образом упорядоченный вид, повторяющийся через промежуток времени $\approx t_\Sigma$. В реальных безгазовых смесях всегда существуют отклонения в форме, размерах частиц и равномерности смешения, что приводит к стохастическому проявлению эффекта «шероховатости» («мерцанию» волны горения) и к некоторой осредненной скорости горения.

Пусть $f(R_*)$ — функция, характеризующая распределение ячеек по размерам от наименьшего (R_*^-) до наибольшего (R_*^+) значений. По определению

$$\int_{R_*^-}^{R_*^+} f(R_*) dR_* = 1.$$

Поэтому осредненная макроскопическая скорость горения

$$u \approx \int_{R_*^-}^{R_*^+} u(R_*) f(R_*) dR_*.$$

Следует обратить внимание, что в случае широкой функции распределения значения $u(R_*)$ могут определяться разными режимами реагирования.

ОБСУЖДЕНИЕ

На основании полученных оценок можно проследить влияние на «шероховатость» фронта основных параметров, меняющихся в реальном эксперименте.

Из сопоставления времени капиллярного растекания (4) по всей ячейке ($l = l_0$) с временем химической реакции образования жидкого продукта ($r_d \approx r_c$) при температуре плавления (8) следует, что капиллярный режим горения реализуется при условии

$$R_B^2 > \left[\frac{2mR_A}{3(1-m)} \right]^3 \left[\frac{1}{C_B(1-m)} - 1 \right]^{-2} \frac{\sigma}{2D(T_l)\mu}.$$

Для типичных значений параметров: $\sigma \approx 1$ Н/м, $\mu \approx 10^{-3}$ Па·с, $D(T_l) \approx 10^{-8}$ м²/с, $m \approx 0,5$, $C_B \approx 0,7$ — размер легкоплавкого реагента должен превышать размер тугоплавкого более чем на два порядка. Например, если $R_A \approx 10^{-6}$ м, то $R_B > 10^{-4}$ м. Это обстоятельство делает маловероятным возможность мелкомасштабной «шероховатости» в режиме капиллярного растекания. В кинетическом режиме относительный размер «шероховатостей» составляет

$$\frac{l_0}{x_*} \approx \frac{R_A u_0 (\varepsilon - 1)}{a} \xi [1 + (\varepsilon - 1) \varepsilon_1 \xi], \quad (31)$$

где $\varepsilon = [C_B(1-m)]^{-1/3}$; $\varepsilon_1 = r_c \sigma R_A u_0 / 8a^2 \mu$. Для приведенных выше значений и $a \approx 10^{-5}$ м²/с, $u_0 \approx 10^{-2}$ м/с, $r_c \approx R_A$ имеем $\varepsilon \approx 1,5$; $\varepsilon_1 \approx 10^{-2}$, т. е. для выбранных значений оценка (31) справедлива при $1 < \xi < 10^2$.

В случае крупномасштабной «шероховатости» для $S/V \approx 1/R_*$ и α_* , определенного из (19), получим следующую оценку:

$$\frac{l_0}{x_*} \approx \frac{2\lambda_*(\varepsilon - 1)\xi}{\lambda} \left\{ 1 + \frac{\lambda_* a}{\lambda R_A^2 \varepsilon \xi} \left[\frac{r_c^2}{D(T_l)} + \frac{2R_A^2 (\varepsilon - 1)^2 \mu \xi^2}{r_c \sigma} \right] \right\}^{-1}, \quad (32)$$

которая справедлива в интервале $10^3 < \xi < 10^6$.

Основными параметрами, предопределяющими возможность появления «шероховатостей» (необходимые условия), как следует из (31), (32), являются пористость и относительный размер легкоплавкого реагента. При увеличении каждого из них возрастает длина растекания, необходимая для смешения реагентов (размер реакционной ячейки (1)), а также размер «шероховатостей». Этот вывод отвечает известным экспериментальным данным. На рис. 3 с использованием соотношений (31), (32) изображена зависимость «шероховатости» от относительного размера частиц В, подобная полученной в [6]. По формулам (31), (32) можно построить зависимость «шероховатости» от пористости. При этом необходимо учитывать влияние на глубину превращения, температуру и эффективную кинетику взаимодействия

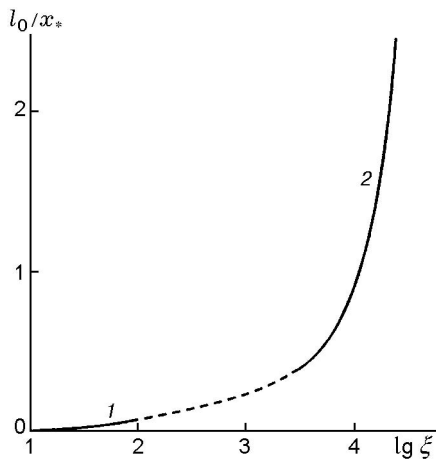


Рис. 3. Зависимости относительной «шероховатости» от безразмерной дисперсности легкоплавкого компонента:

1 — построена по формуле (31); 2 — по (32), штриховой линией условно показана переходная область

соотношения между объемом расплава и объемом пор, образованных тугоплавким реагентом, т. е. учитывать пористость [5].

Сравнение абсолютных значений оцененных величин с экспериментальными параметрами «мерцающих» режимов требует определенной осторожности, и прежде всего, из-за приближенности полученных формул и неучитывания структурных превращений. Кроме того, экспериментально наиболее подробно изучена система Ti—Si [6], горение которой отличается от рассмотренной модели тем, что плавятся оба реагента. Тем не менее подстановка типичных значений параметров в полученные формулы дает разумные размеры «шероховатостей» и реально оценивает их влияние на изменение макроскопической скорости горения.

В рассмотренной модели растекание легкоплавкого реагента под действием капиллярного давления проходило только в пределах одной ячейки. Существует ряд дополнительных факторов, вызывающих течение расплава в сторону исходной смеси: инерционное продвижение жидкости после ее исчерпания в месте первоначального расположения частицы В; термокапиллярное давление, вызванное различием поверхностного натяжения на концах капилляра, имеющих разную температуру; силовое действие нагретого во фронте инертного газа. Под действием этих факторов область растекания теряет сферическую симметрию и вытягивается в сторону исходной смеси. При этом

расплав может пересекать границы сферической ячейки, заданные соотношением (1), и реагировать с компонентом из соседней ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше результаты позволяют считать, что причиной «шероховатости» фронта и его «мерцания» является проникновение расплава легкоплавкого компонента или жидкого продукта в зону прогрева. Смеси с крупными легкоплавкими компонентами в зоне прогрева гетерогенны в тепловом отношении. Уменьшение масштаба гетерогенности смеси в результате плавления и растекания легкоплавких частиц сопровождается возникновением локальных искривлений фронта. При этом в зоне химического превращения гетерогенную среду можно считать близкой к гомогенной в тепловом отношении. Следующие из проведенного анализа оценки и выводы согласуются с экспериментальными данными [6, 7].

Вне настоящего исследования остался ряд важных вопросов, связанных с локальными искривлениями фронта. К их числу относится переходный режим горения, когда сопоставимы характерные времена отдельных стадий ($t_\alpha \approx t_t \approx t_c \approx t_r$). Требуется анализа действие других факторов, способствующих течению расплава в сторону исходной смеси. Интересно было бы изучить тепловые неоднородности фронта в условиях структурных превращений гетерогенной среды.

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. Алдушин А. П., Хайкин Б. И. К теории горения смесевых систем, образующих конденсированные продукты реакции // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 3. С. 313–323.
3. Алдушин А. П., Каспарян С. Г., Шкадинский К. Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях, образующих двухфазные продукты // Горение и взрыв: Материалы IV Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. С. 207–212.
4. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдушин А. П. Расчет параметров волны горения в безгазовых системах // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255, № 3. С. 656–659.

5. Smolyakov V. K., Maksimov Yu. M. Structural transformations of powder media in the wave of self-propagating high-temperature synthesis // Intern. J. of SHS. 1999. V. 8, N 2. P. 221–250.
6. Мержанов А. Г., Мукасьян А. С., Рогачев А. С. и др. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых средах (на примере горения системы $5\text{Ti} + 3\text{Si}$) // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 6. С. 68–81.
7. Рогачев А. С., Мукасьян А. С., Варма А. Микроструктура самораспространяющихся волн экзотермических реакций в гетерогенных средах // Докл. АН. 1999. Т. 366, № 6. С. 777–780.
8. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
9. Александров В. В., Корчагин М. А. О механизме и макрокинетике реакции при горении СВС-систем // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 5. С. 55–63.
10. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасьян А. С., Хусид Б. М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 1. С. 104–114.
11. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 1. С. 79–90.
12. Зенин А. А., Нерсисян Г. А. Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного неизотермического взаимодействия элементов в системах Ti-Si и Zr-Si // Препринт Т-00456. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1980.
13. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: Физматгиз, 1962.
14. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
15. Костиков В. И., Белов Г. В. Гидродинамика пористых графитов. М.: Металлургия, 1988.
16. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
17. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиатдинов М. Х., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 26–33.
18. Гольдштиг М. А. Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1984.
19. Ковалев О. Б., Фомин В. М. Задача о распространении волны безгазового горения по смеси реагирующих металлических порошков // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 2. С. 69–75.
20. Мержанов А. Г. Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе // Докл. РАН. 1997. Т. 353, № 4. С. 504–507.
21. Мержанов А. Г., Перегудов А. Н., Гонтовская В. Т. Гетерогенная модель твердотопливного горения: численный эксперимент // Докл. РАН. 1998. Т. 360, № 2. С. 217–219.
22. Рогачев А. С., Мержанов А. Г. К теории распространения волны горения в гетерогенных средах // Докл. РАН. 1999. Т. 365, № 6. С. 788–791.
23. Вадченко С. Г., Мержанов А. Г. Гетерогенная модель распространения пламени // Докл. РАН. 1997. Т. 352, № 4. С. 487–489.
24. Доронин В. Н., Итин В. И., Барелко В. В. Механизм нетепловой самоактивации процесса взаимодействия смесей твердых реагентов в волне горения // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 5. С. 1155–1159.
25. Веларде М., Кастилло Дж. Явления переноса и реакции, приводящие к межфазной неустойчивости // Гидродинамика межфазных поверхностей / Под ред. Ю. А. Бувевича, Л. М. Рабиновича. М.: Мир, 1984. С. 79–116.

*Поступила в редакцию 27/XII 1999 г.,
в окончательном варианте — 4/VII 2000 г.*