

## АНАЛИЗ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В СИСТЕМАХ «ПОРИСТЫЙ РЕАГЕНТ — АКТИВНЫЙ ГАЗ — ТВЕРДЫЙ ПРОДУКТ»

К. Г. Шкадинский, Н. И. Озерковская, С. В. Костин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
shcad@ism.ac.ru

Изучены особенности динамики теплового взрыва в системах «пористый реагент — активный газ — твердый продукт» в условиях пространственной разделенности зоны теплообмена и зоны массообмена с внешней средой. Процесс инициирования экзотермического химического взаимодействия в этих системах при нормальных давлениях, кроме конкуренции тепловыделения и теплоотвода, существенно зависит от условий фильтрационного транспорта газового реагента. Исследуются индукционный и постиндукционный периоды теплового взрыва. Наряду с теоретическим анализом вопросов теплового взрыва представлено экспериментальное исследование процесса для системы «пористый титан — азот — нитрид титана».

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, тепловой взрыв, фильтрационное горение, математическое моделирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие исследований в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1] стимулировало интерес к динамике теплопереноса и фильтрационному массопереносу газовых реагентов в процессах экзотермического химического превращения пористых сред. В процессах СВС достаточно часто используются газы (азот, кислород, водород) для образования конденсированных продуктов реакции (нитридов, оксидов, гидридов). При таком взаимодействии пористых тел с газами диффузионный массоперенос в газовой фазе отсутствует. Здесь объектом исследования становится относительно простая гетерогенная система «пористый реагент — активный газ — твердый продукт». Содержания газа в пористом теле при обычных давлениях недостаточно для реализации высокой полноты химического превращения, поэтому распространение зоны реакции волны синтеза [2], а также процессы теплового взрыва, используемые для синтеза новых материалов в неорганических средах [3], существенно зависят от фильтрационного транспорта газа извне. Интерес к изучению теплового взрыва стимулировал исследование постиндукционного периода, в котором в условиях нестационарного фронтального синтеза формируется основная масса про-

дуктов, а также выявил новые грани этого явления, лежащего в основе проблем техники безопасности хранения химически активных пористых сред и связанных с ними технологий. Данная работа посвящена анализу фильтрационно-химического экзотермического взаимодействия в системах «пористый реагент — активный газ — твердый продукт», расширению и обобщению теории теплового взрыва.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Будем изучать закономерности динамики температурных и концентрационных полей в условиях теплового взрыва в пористой системе, погруженной в объем активного однокомпонентного газа, с конденсированными продуктами химического взаимодействия. Пористая среда предполагается подверженной тепловому воздействию за счет ее контактов с внешними тепловыми источниками. В рамках классической тепловой теории ранее [4] были изучены закономерности самовоспламенения и перехода от самовоспламенения к зажиганию для конденсированных систем. В рассматриваемом в данной работе случае динамика теплового взрыва определяется не только сложными условиями теплообмена на границе, но и условиями фильтрационного массообмена, пренебрегать которым нельзя. В отличие от традиционных задач теплового взрыва здесь необходимо учитывать возможность пространственной разделенности участков поверхности теп-

Работа поддержана Российско-французской программой РФФИ — CNRS (грант РФФИ 01-01-22003 НЦНИ-а/PICS N 1170).

лообмена и массообмена с внешней средой. В этом случае существенно меняются динамика теплового взрыва, критические условия его существования и время индукционного периода. Главные возникающие особенности проявляются уже в рамках одномерной формулировки задачи. Случай теплового взрыва с пространственной совмещенностью теплообмена и массообмена исследован в [5]. Воздействие гравитационной конвекции на тепловой взрыв в пористых средах рассмотрен в [6].

Безразмерная система дифференциальных уравнений, характеризующих математическую модель, аналогична системе, рассмотренной в [5].

Уравнение теплового баланса:

$$\begin{aligned} \tilde{c}\tilde{\rho}\frac{\partial\theta}{\partial\tau} + \bar{\rho}(1-m)V\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \\ = \frac{1}{\text{Fk}}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\lambda(m,\eta)\frac{\partial\theta}{\partial\xi}\right) + \frac{1}{\text{Td}}m_0\frac{\partial\eta}{\partial\tau}. \end{aligned} \quad (1)$$

Уравнение баланса массы внутрипорового газа:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}[\bar{\rho}(1-m)] = \frac{1}{\text{Fk}_f}\frac{\partial}{\partial\xi}\left[\bar{\rho}(1-m)\frac{\partial P}{\partial\xi}\right] - \nu m_0\frac{\partial\eta}{\partial\tau}. \quad (2)$$

Уравнение макрокинетики превращения:

$$\frac{\partial\eta}{\partial\tau} = \text{Td}\exp\frac{\theta}{1+\text{Ar}\theta}\varphi(\eta, P). \quad (3)$$

Уравнение состояния газовой среды:

$$P = \bar{\rho}(1 + \text{Ar}\theta). \quad (4)$$

Уравнение Дарси:

$$V = -\frac{1}{\text{Fk}_f}\frac{\partial P}{\partial\xi}. \quad (5)$$

Отличие данной математической модели от [5] состоит в видоизменении граничных условий:

$$\tau > 0, \quad \xi = 0: \quad \lambda(m, \eta)\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = -\text{Bi}(\theta - \theta_w), \quad V = 0;$$

$$\tau > 0, \quad \xi = 1: \quad \lambda(m, \eta)\frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \quad (6)$$

$$= \begin{cases} c\bar{\rho}V(\theta + \text{Ze}) & \text{при } V < 0, \\ 0 & \text{в остальных случаях,} \end{cases} \quad P = P_0.$$

Физический смысл граничных условий — пространственная разделенность процессов тепло- и массообмена. На одном конце — существенное влияние теплового воздействия (внешней температуры  $\theta_w$ ) и изолированность от внешней газовой среды, на другом конце, наоборот, взаимодействие с окружающим газом (его давление  $P_0$ ) и слабый теплообмен, отражающий прогрев поступающей газовой среды.

Замыкают математическую модель условия начального состояния пористой среды:

$$\tau = V_0, \quad 0 < \xi < 1: \quad \theta = -\text{Ze}, \quad P = P_0, \quad \eta = 0. \quad (7)$$

При записи модели использованы следующие обозначения:  $m = m_0(1 - \eta) + m_0(1 + \nu)\eta/\bar{\rho}_{pr}$  — объемная доля конденсированного вещества в пористом образце;  $\tilde{c}\tilde{\rho} = c\bar{\rho}(1 - m) + m_0(1 - \eta) + c_{pr}(1 + \nu)m_0\eta$  — объемная теплоемкость пористой среды (предполагаем  $c_{pr}(1 + \nu) = 1 + \nu c$ );  $\lambda(m, \eta) = m + \lambda_g/\lambda_c(1 - m)$  — эффективная теплопроводность ( $\lambda_c, \lambda_g$  — теплопроводности соответственно исходного вещества и газа); кинетический закон:

$$\varphi(\eta, P) = \begin{cases} 1, & \text{если } \eta < 1 \text{ и } P > 0, \\ 0, & \text{если } \eta = 1 \text{ или } P = 0. \end{cases}$$

Безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = \frac{E}{RT_a^2}(T - T_a) \text{ — температура;}$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \text{ — глубина превращения;}$$

$$\tau = \frac{k_0 \exp(-E/RT_a)}{\text{Td}}t \text{ — время;}$$

$$\xi = \frac{x}{R_0} \text{ — пространственная координата;}$$

$$V = \frac{u\text{Td}}{R_0 k_0 \exp(-E/RT_a)} \text{ — скорость фильтрации в пористом образце;}$$

$$P_0, P \text{ — давление начальное и текущее (обезразмерено величиной } R\rho_c T_a/\mu_0);$$

$$\text{Fk} = \frac{Q\rho_c}{\lambda_c} R_0^2 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right) \text{ — критерий Франк-Каменецкого;}$$

$$\text{Fk}_f = \frac{Q\mu_0\mu}{c_c\rho_c k_f RT_a} \frac{E}{RT_a^2} R_0^2 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right) \text{ — фильтрационный критерий;}$$

$$\text{Td} = \frac{c_c}{Q} \frac{RT_a^2}{E} \text{ — критерий Годеса;}$$

$$\text{Ar} = \frac{RT_a}{E} \text{ — критерий Аррениуса;}$$

$$\text{Bi} = \frac{\alpha R_0}{\lambda} \text{ — критерий Био;}$$

$Ze = \frac{E}{RT_a^2}(T_a - T_0)$  — критерий Зельдовича;  $\bar{\rho}$ ,  $\bar{\rho}_{pr}$ ,  $c$ ,  $c_{pr}$  — соответственно безразмерные плотности и теплоемкости газа и конденсированных продуктов (отнесены к значениям  $\rho_c$  и  $c_c$  — плотности и теплоемкости исходного конденсированного вещества соответственно).

Размерные величины:  $T$  — текущая температура;  $T_w$  — температура теплового воздействия;  $T_0$  — начальная температура;  $T_a$  — характерная температура при обезразмеривании;  $p$ ,  $p_0$  — текущее и начальное давления;  $\rho$  — плотность газа;  $C$ ,  $C_0$  — текущая и начальная концентрации конденсированного реагента;  $E$ ,  $k_0$  — соответственно энергия активации, предэкспоненциальный множитель реакции;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от поверхности образца в окружающую среду;  $m_0$  — объемная доля конденсированного вещества в начальный момент;  $\mu_0$  — молекулярная масса газа;  $\nu$  — стехиометрический коэффициент реакции;  $u$  — скорость фильтрации;  $R$  — газовая постоянная;  $R_0$  — радиус образца;  $k_f$  — коэффициент проницаемости;  $\mu$  — вязкость.

Исследование математической модели осуществлялось методами численного интегрирования системы (1)–(7) на подвижных, адаптирующихся к особенностям решения неравномерных разностных сетках [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

В тепловой теории теплового взрыва на стадии индукционного периода обычно пренебрегают выгоранием реагентов и критические условия определяются конкуренцией объемного тепловыделения и теплоотвода во внешнюю среду. В данном случае взаимодействуют конденсированный и газовый реагенты. При обычных давлениях масса внутривещного газа настолько мала по сравнению со стехиометрически необходимой массой, что даже в индукционном (относительно низкотемпературном) периоде проблематично пренебрегать выгоранием газа.

1. В случае, когда фильтрационный транспорт газа в реагирующую зону не лимитирует развитие химического взаимодействия, тепловая динамика теплового взрыва будет подобна ранее изученной для конденсированных веществ [4]. Напомним основные ее закономерности. Ввиду относительно низкой начальной температуры пористой среды стадии ее са-

моразогрева предшествует стадия нагрева за счет внешнего теплового воздействия. Для малых значений  $Fk$ ,  $Fk < Fk_{cr}$  или (малых характерных размеров исходного состава) устанавливается относительно низкотемпературное тепловое равновесие, при котором объемное химическое тепловыделение компенсируется теплоотводом во внешнюю среду. Теплового взрыва нет. При  $Fk > Fk_{cr}$  динамика процесса качественно меняется. Химическое тепловыделение приводит к ускорению химического взаимодействия и интенсивному саморазогреву. Это — тепловой взрыв, которым завершается формирование фронтальных структур. Перемещаясь, высокотемпературный фронт обеспечивает синтез основной массы продуктов. И еще одна особенность этого процесса: высокотемпературная зона максимально удаляется от поверхности теплообмена с внешней средой, через которую на последнем этапе осуществляется теплоотвод из этой зоны. При достаточно больших значениях  $Fk$  (или характерных размеров реагирующего состава) удаленная от поверхности теплового воздействия масса исходного состава практически еще не почувствовала влияния теплового потока, в то время как в прогретых приповерхностных слоях происходит тепловой саморазогрев и интенсификация химического процесса, т. е. тепловое инициирование фронтальных режимов превращения. Это и есть переход от самовоспламенения к зажиганию нагретой поверхностью. В рамках рассмотренных предположений процесс можно условно разделить на три временные стадии: прогрев, инициирование фронтальных режимов превращения в зоне прогрева и нестационарное горение неравномерно прогретого состава. Характерные времена этих стадий можно оценить, опираясь на подходы Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого в теории теплового взрыва, теории зажигания и теории горения.

Отметим, что динамика теплового взрыва также зависит от многих других параметров (см. математическую модель (1)–(7)). Укажем здесь только особенности процесса, обусловленные фильтрационным транспортом газового реагента. Прежде всего, заметим, что возникающая в результате теплового инициирования конфигурация фронтальных режимов, так же как и в [5], «чувствует» направление фильтрационного потока газа относительно фронта (режимы встречной и спутной фильтрации).

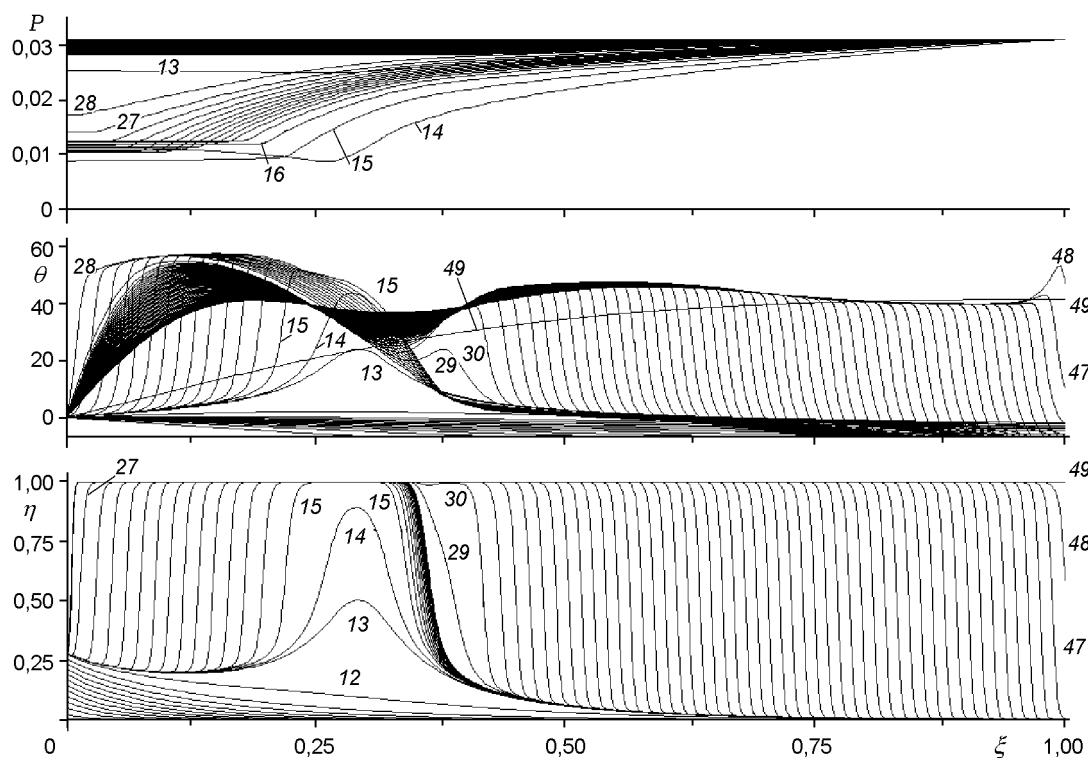


Рис. 1. Пространственно-временное распределение полей давления, температуры и глубины превращения процесса СВС в режиме двойного теплового самовоспламенения:

$\tau$ : 12 — 24,225, 13 — 24,737, 14 — 24,74, 15 — 24,746, 28 — 24,788, 29 — 24,829, 30 — 24,841, 48 — 25,08, 49 — 28,333

При этом возникают характерные для фильтрационного горения [2] сверхадиабатические разогревы при спутной фильтрации и критические условия погасания при встречном движении (относительно фронта) потока избыточного газового реагента. Особенно заметно влияние этих факторов в тех случаях, когда потребление газового реагента компенсируется интенсивным фильтрационным потоком.

Рассмотрим вначале результаты расчета для режима двойного самовоспламенения, представленного на рис. 1. Исходные параметры:  $T_w = 1000$  К,  $T_a = 1000$  К,  $T_0 = 300$  К,  $Q = 1000$  кал/г,  $c = c_c = c_{pr} = 0,2$  кал/(г · К),  $k_0 = 0,4 \cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>,  $E = 30000$  кал/(моль · К),  $\nu = 0,5$ ,  $m_0 = 0,5$ ,  $p_0 = 10$  атм,  $\rho_c = 4,5$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{pr} = (1 + \nu)\rho_c$ ,  $\lambda_c = 0,1$  кал/(см · с · К),  $R_0 = 2$  см,  $k_f = 5 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>,  $\lambda_g = 1,6 \times 10^{-4}$  кал/(см · с · К),  $\rho = 1,9$  г/см<sup>3</sup>,  $\alpha = 0$ ,  $\mu_0 = 28$ ,  $\mu = 1,79 \cdot 10^{-5}$  Па · с.

Видно, что на всех этапах процесса даже при относительно низком давлении газа за счет хорошей фильтрации реализуется бездефицит-

ный по газу режим превращения (см. поле давления,  $P > 0$ ). В результате образования и развития очага интенсивного теплового самоускорения (кривые 12–14) формируется двухфронтная конфигурация синтеза (кривые 15). Один фронт направлен в сторону очага теплового воздействия (в режиме спутной фильтрации газового реагента), второй — в сторону поверхности, контактирующей с газовой средой. Распространение фронта идет в режиме встречной фильтрации газа, более того — в режиме сквозного проникновения газа, движущегося к первому фронту. Теплотери на нагрев этого газа могут оказаться сверхкритическими для второго фронта, и он исчезает (именно этот случай изображен на рис. 1). Таким образом, остается только фронт, идущий к поверхности теплового инициирования. Зона исчезновения второго фронта охлаждается до низких температур, процесс охлаждения зависит от длительности распространения первого фронта. После сгорания состава, прилегающего к источнику теплового воздействия (кривые 28), первый фронт прекращает свое суще-

ствование и тем самым прекращается движение газа, поступавшего к нему сквозь зону второго фронта. Начинается второй этап теплового самоускорения экзотермического химического взаимодействия (кривые 29, 30) в окрестности зоны погасания второго фронта (повторный тепловой взрыв в условиях сложившегося распределения полей температуры и концентрации). Повторный тепловой взрыв (как это отражено на рис. 1) вновь формирует фронт горения (подобный погасшему второму фронту), который (см. кривые 30) достигает поверхности, контактирующей с активной газовой средой. Таким образом, процесс самораспространяющегося синтеза протекает в режиме двойного теплового самовоспламенения. Завершается процесс стадией охлаждения (кривые 49).

Напомним, что в расчетах используется существенное предположение о том, что фильтрационный транспорт газового реагента извне не лимитирует процессы химического взаимодействия. Заметим, что потребление газового реагента весьма различно во времени, оно невелико на стадии прогрева из-за относительно малой скорости химической реакции, и прогрев часто полагают инертным. Транспорт газа должен быть увеличен при ускорении химического саморазогрева и должен стать достаточно большим на стадии горения (особенно с учетом геометрии фронтального режима). Попытаемся оценить (в размерном виде) необходимые для этого характеристики пористой среды, давления и размеры конденсированного состава. Пусть характерный размер пористого состава равен  $R_0$ . В начальный момент времени состав слева приводится в контакт с источником тепла, который поддерживает на его поверхности температуру  $T_w$ , здесь состав изолирован от газовой среды ( $\frac{\partial p}{\partial x}|_{x=0} = 0$ ). Справа, наоборот, имеется контакт с активным газом ( $p(R_0, t) = p_0$ ), но теплообмен незначительный. В дальнейшем левая часть состава интенсивно прогревается. Обозначим длину химически активной части прогретой зоны (там, где  $T > T_w - RT_w^2/E$ ) через  $L_{ch}$  и будем предполагать, что химическое взаимодействие идет со скоростью  $\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_w}\right)$ . Полагая процесс фильтрации квазистационарным, получим уравнения, характеризующие фильтрационный транспорт в пористой среде:

$$0 < x < L_{ch}: \quad \frac{d}{dx} \left( \rho(1-m) \frac{k_f}{\mu} \frac{dp}{dx} \right) = \\ = \nu \rho_c m_0 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_w}\right);$$

$$L_{ch} < x < R_0: \quad \frac{d}{dx} \left( \rho(1-m) \frac{k_f}{\mu} \frac{dp}{dx} \right) = 0.$$

Определим предельный уровень внешнего давления, обеспечивающий весь прогретый объем газовым реагентом ( $p > 0$  при  $0 < x < R_0$ ). Для простоты интегрирования температуру полагаем кусочно-постоянной:

$$\frac{k_f(1-m)\mu_0}{\mu R_0 RT_0} p_0^2 \approx 2\nu \rho_c m k_0 \times \\ \times \exp\left(-\frac{E}{RT_w}\right) L_{ch} \left[ 1 - \frac{L_{ch}}{R_0} + \frac{T_w L_{ch}}{T_0 2R_0} \right]. \quad (8)$$

Эта формула получена путем аналитического интегрирования вышеуказанных уравнений с крайними условиями  $p(R_0) = p_0$ ,  $p(0) = 0$ , а при  $x = L_{ch}$  — при условии непрерывности давления и потоков. Соотношение (8) связывает  $p_0$  с длиной химически активной зоны  $L_{ch}$ . Когда  $L_{ch}$  берется из теории зажигания,  $p_0$  соответствует величина  $p_0^c$ .

В случае  $L_{ch}/R_0 \ll 1$  выражение в скобках справа в соотношении (8) равно единице. Соотношение (8) имеет следующий смысл: скорость фильтрационного подвода газового реагента совпадает со скоростью его потребления в процессе химического взаимодействия. Из теории зажигания [8] можно определить зависимость  $L_{ch}(t)$ , а из (8) оценить необходимое давление, которое и будем называть  $p_0^c$ . Данное соотношение, несмотря на свой приближенный характер, может служить ориентиром для существующих зависимостей при численном решении системы (1)–(7). При давлениях газа больше  $p_0^c$  фильтрационный транспорт бесперебойно снабжает химически взаимодействующую зону газовым реагентом и процессы теплового взрыва, зажигания и динамика постиндукционных процессов практически исследуются методами обычной теории для конденсированных веществ (фильтрация не является лимитирующим фактором). Если же давление газа ниже критического, то фильтрационный транспорт влияет на динамику экзотермического химического превращения.

2. В предельном случае дефицита газового реагента химический процесс лимитируется

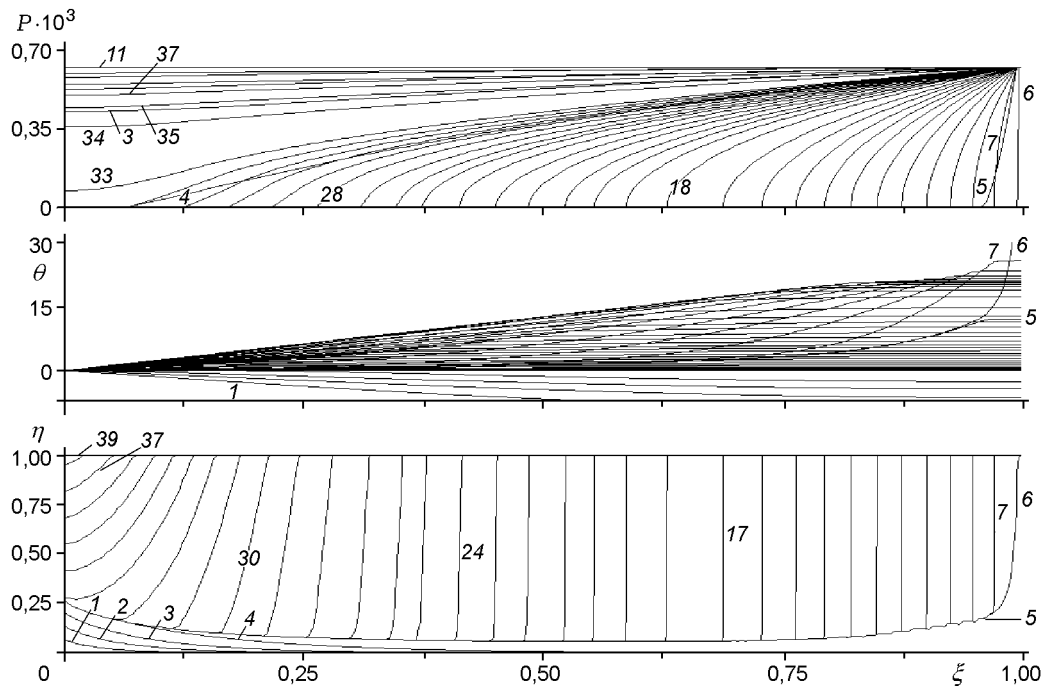


Рис. 2. Пространственно-временное распределение полей давления, температуры и глубины превращения процесса СВС, лимитируемого фильтрационным транспортом газового реагента

1–4 — этап индукционного прогрева, 5, 6 — саморазогрев, 7–39 — послеиндукционный период;  
 $\tau$ : 1 — 5,01, 4 — 20,07, 5 — 25,013, 6 — 25,02, 7 — 25,18, 37 — 218,44

транспортом газа и глубина превращения исходного конденсированного состава пренебрежимо мала вне зоны непосредственного контакта с газовой средой. В этом случае скорость химического взаимодействия в зоне внешнего теплового воздействия мала и классическая тепловая теория неприменима. Однако динамику процесса иницирования, как и прежде, можно разделить на две стадии: прогрева и саморазогрева. В рассматриваемом случае необходимо прогреть пористый состав на поверхности контакта с газовым реагентом до такой температуры, при которой скорость адиабатического химического саморазогрева будет равна скорости роста температуры в условиях инертного прогрева. На рис. 2 показана динамика полей давления, температуры и глубины превращения как на этапе индукционного прогрева (кривые 1–4) и саморазогрева (кривые 5, 6), так и в послеиндукционный период (кривые 7–39), когда идет основной высокотемпературный синтез конечных продуктов. Здесь параметры те же, что и для режима, представленного на рис. 1, но  $p_0 = 0,2$  атм. На начальной стадии идет прогрев пористого исходного состава

за счет нагретой стенки. Затрудненная фильтрация газового реагента препятствует его химическому превращению, и лишь при достаточном прогреве зоны, обеспеченной фильтрационным транспортом газового реагента, прогрев интенсифицируется за счет экзотермического химического взаимодействия. Идет ускоренный рост температуры в зоне контакта пористой среды с газом, соответствующий процессу зажигания и формирования фильтрационного фронта в режиме спутной фильтрации. Отметим, что постоянная температура теплового воздействия существенно ниже температуры горения и является причиной теплотеря наружу. При небольших характерных размерах состава процесс ускоренного саморазогрева может блокироваться теплоотводом, зажигание не произойдет и будет наблюдаться относительно медленный процесс дорегирования, в котором при определенных условиях возможна динамика слоистого превращения, описанная в [9].

Приближенный аналитический анализ условий прогрева, времени индукционного периода и критических условий теплового

взрыва возможен, хотя и достаточно громоздкий. Согласно теории теплопроводности [10, с. 92] температура поверхности контакта пористой среды с газом в условиях инертного прогрева источником постоянной температуры находится из соотношения

$$\frac{T(R_0, t) - T_w}{T_0 - T_w} = \frac{4}{\pi} \left( \exp(-Fo) - \frac{1}{3} \exp(-9Fo) + \frac{1}{5} \exp(-25Fo) - \frac{1}{7} \exp(-49Fo) \right), \quad (9)$$

где  $Fo = \frac{\pi^2 at}{4 R_0^2}$ ,  $a$  — температуропроводность.

Аналитически условие перехода от процесса внешнего прогрева к ускоренному саморазогреву определяется соотношением

$$c_c \frac{dT(R_0, t)}{dt} = Qk_0 \exp\left(-\frac{E}{RT(R_0, t)}\right). \quad (10)$$

Решая (9), (10), находим время прогрева и значение критической температуры прогрева  $T_h$ . Зная критическую температуру прогрева, можно определить время индукции стадии саморазогрева. Действительно, в зоне, контактирующей с газом, фильтрационный транспорт перестает лимитировать процесс, поэтому можно воспользоваться теорией теплового взрыва:

$$t_{ind} = \frac{cRT_h^2}{EQk_0 \exp(-E/RT_h)}.$$

На рис. 3 представлены результаты приближенного аналитического расчета процесса инициирования высокотемпературного превращения и результаты, полученные путем численного анализа. В качестве примера выбраны следующие параметры:  $T_w = 1200$  К,  $T_a = 1200$  К,  $T_0 = 300$  К,  $R_0 = 5$  см,  $p_0 = 1$  атм,  $E = 50000$  кал/(моль·К),  $k_0 = 1,6 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>. Кривые демонстрируют изменение во времени температуры на поверхности контакта состава с активным газом. Кривой 1 показан рост температуры поверхности, определенный путем прямого численного расчета по модели (1)–(7). Резкий рост температуры на последнем этапе отражает факт теплового самоускорения (инициирования) высокотемпературного процесса (время инициирования  $\approx 24$  с). Кривая 2 отражает изменение температуры в «инертном приближении» по формуле (9), а кривая 3 — скорость

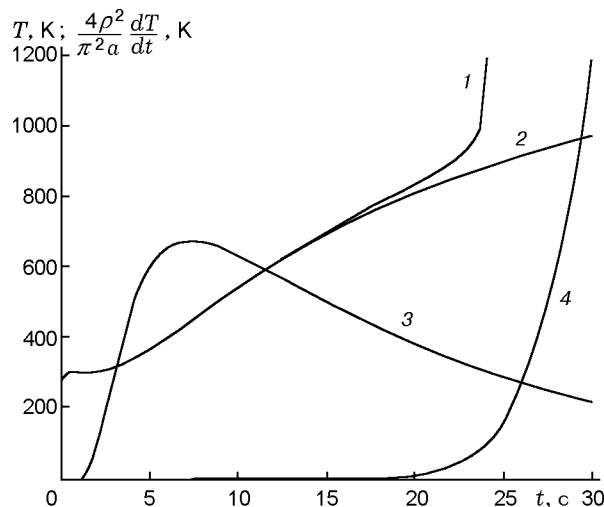


Рис. 3. Приближенный анализ инициирования высокотемпературного синтеза, лимитируемого фильтрационным транспортом газового реагента: 1 — расчет  $T(\rho, t)$  по модели (1)–(7), 2 — по формуле (9), 3 — скорость инертного прогрева, 4 — скорость изменения температуры за счет экзотермического химического разогрева

инертного нагрева. Кривая 4 показывает, с какой скоростью изменялась температура состава во времени за счет экзотермического химического разогрева в условиях «инертной» температуры. Время инициирования, определенное из соотношения (10), соответствует пересечению кривых 3, 4 и равно  $\approx 26$  с. Из рисунка видно, что инициирование высокотемпературного процесса соответствует моменту времени, когда саморазогрев за счет химического источника доминирует над инертным прогревом. Именно с этого момента резко интенсифицируются химические процессы, выделяющееся при этом тепло еще больше ускоряет процесс.

Критические условия теплового взрыва в пористых составах определяются подобно тому, как это сделано в работе [11]. Здесь важным фактором вновь становится фильтрационный транспорт. По мере увеличения температуры среды в условиях саморазогрева увеличивается потребность в газовом реагенте, поставляемом фильтрацией. Возникают взаимосвязанные процессы: тепловое самоускорение определяет необходимый для него газовый расход, а фильтрационный транспорт лимитирует скорость химического взаимодействия и, следовательно, определяет тепловое ускорение. Критические условия взаимодействия тепловыделе-

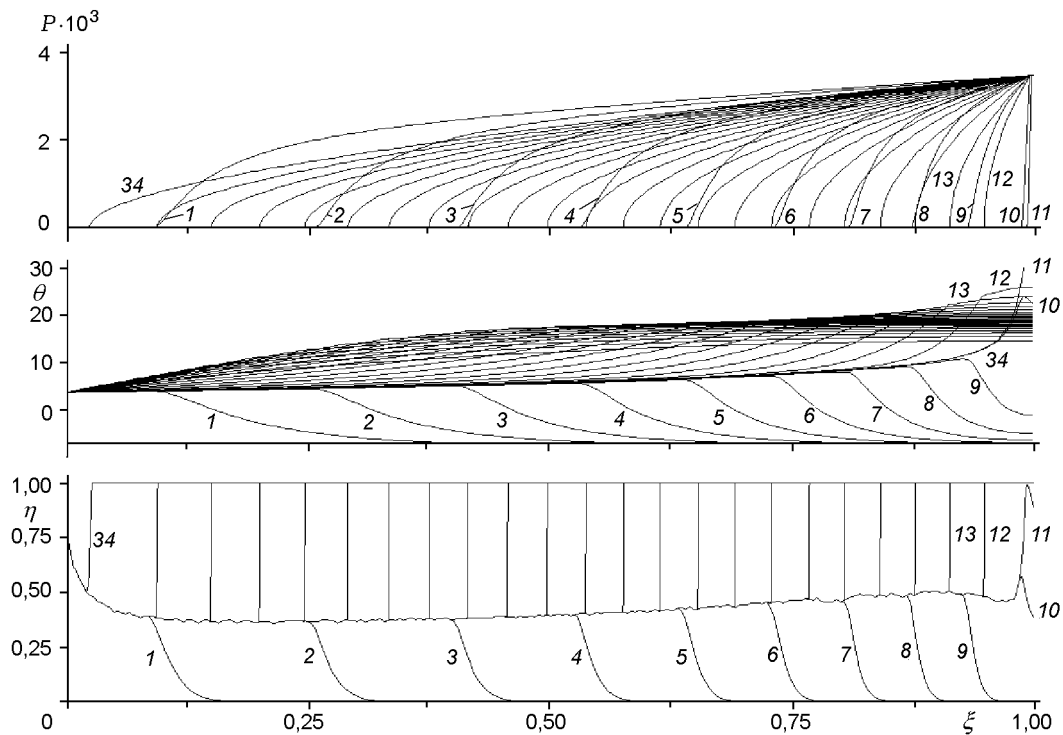


Рис. 4. Пространственно-временное распределение полей давления, температуры и глубины превращения процесса СВС в режиме промежуточного уровня воздействия фильтрационного транспорта газового реагента:

$\tau$ : 1 — 4,009, 2 — 7,55, 3 — 10,24, 9 — 16,67, 10 — 16,85, 11 — 16,854, 12 — 17,247, 34 — 142,66

ния и теплоотвода в окружающую среду должны включать условия фильтрационного транспорта.

3. Промежуточный уровень взаимодействия процессов фильтрации и теплового прогрева приводит к формированию фронтов высокотемпературного синтеза с неполным превращением. Для промежуточного уровня характерен широкий спектр динамики инициирования и последующих фронтальных режимов превращения, реализующихся между двумя предельными уровнями взаимодействия. Опишем характерные особенности динамики синтеза. Обычный процесс зажигания, обусловленный тепловым инициированием, блокируется отсутствием газового реагента, что, в свою очередь, определяется условиями фильтрации. При достаточно интенсивном подводе газа (соответственно, при высокой полноте превращения состава) выделяющегося тепла достаточно для поддержания распространения квазистационарного фильтрационного фронта горения неполного превращения. Пример динамики синтеза, соответствующего промежуточно-

му уровню обеспечения химического взаимодействия фильтрационно подводимым газом, представлен на рис. 4. Параметры расчета:  $T_w = 1200$  К,  $T_a = 900$  К,  $T_0 = 300$  К,  $Q = 600$  кал/г,  $R_0 = 20$  см,  $c = c_c = c_{pr} = 0,2$  кал/(г·К),  $p_0 = 1$  атм,  $m_0 = 0,5$ ,  $\nu = 0,5$ ,  $k_f = 4 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>,  $k_0 = 2,5 \cdot 10^2$  с<sup>-1</sup>,  $E = 20000$  кал/(моль·К),  $\rho_c = 4,5$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{pr} = (1 + \nu)\rho_c$ ,  $\lambda_c = 0,25$  кал/(см·с·К). Источник теплового воздействия инициирует фильтрационный фронт неполного превращения со встречной фильтрацией газа (кривые 1–9). По мере приближения к границе контакта состава с окружающим газом глубина превращения растет и формируется (кривые 10, 11) обратный фронт догорания со спутной фильтрацией (кривые 12–34). На рисунке представлены одновременные распределения давления, температуры и глубины превращения. По мере перехода к предельным уровням транспорта газового реагента меняется уровень глубины превращения во фронтальных режимах. При хорошем транспорте глубина первоначально формируемых фронтов полная. В условиях дефицита глу-



Таблица 1  
Зависимость времени зажигания от высоты слоя порошка Ti при  $p_0 = 1$  атм

Высота слоя порошка, мм	5	7,5	10	15	20	27,5	35	42,5
Время зажигания, с (внизу)	11	16	22	23	—	—	—	—
Время зажигания, с (вверху)	—	—	28	36	30	33	40	74

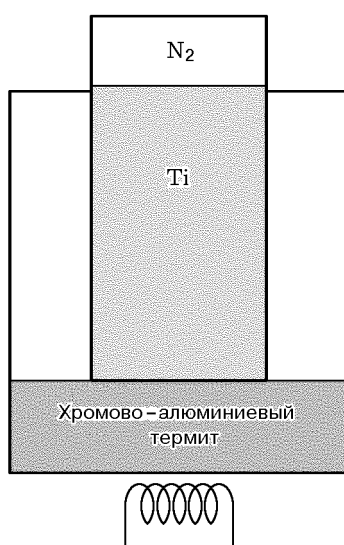


Рис. 5. Схема эксперимента

бина превращения столь мала, что фронтом можно пренебречь на фоне теплового прогрева исходного состава. Мы не будем останавливаться на деталях переходного уровня обеспеченностью газовым реагентом, поскольку они известны из работ [2, 5].

4. Экспериментальное исследование процесса теплового взрыва и последующего синтеза проведено на примере пористого титана и азота. Порошком полидисперсного титана с размером частиц менее 100 мкм заполнялся кварцевый стакан цилиндрической формы с внутренним диаметром 16 мм и высотой 50 мм (рис. 5). Плотность засыпки 0,7, высота засыпки 5 ÷ 45 мм. Стаканчик с порошком титана вставлялся в кварцевый стакан большего диаметра и ставился на поверхность находящегося там слоя хромово-алюминиевого термита высотой 20 мм и плотностью 1,5 г/см<sup>3</sup>. Собранный образец помещался внутрь сосуда (объемом 3 л) с отдельными выводами и вводами для вакуумирования и напуска азота марки ПНГ. Термит воспламенялся вольфрамовой спиралью и поджигал пористый титан в среде

Таблица 2  
Зависимость времени зажигания от высоты слоя порошка Ti при  $p_0 = 4$  атм

Высота слоя порошка, мм	10	20	30	38
Время зажигания, с (внизу)	10	12	14	16
Время зажигания, с (вверху)	11	17	18	20

азота. Изучались время зажигания и структура термохимического процесса в зависимости от высоты слоя порошка титана при давлениях азота 1 ÷ 4 атм, а также при фиксированной высоте слоя порошка титана от давления азота.

Проведено массоспектрометрическое исследование состава газов, образующихся при прогреве порошка Ti до 1500 К (98,86 % водорода, 0,5 % CO<sub>2</sub>, 0,5 % CO и менее 0,2 % других газов). Количество выделившегося водорода составило 0,1 % массы исходного порошка. Форма фронта горения определялась методом подавления реакции путем вакуумирования. Экспериментально установлено, что в зависимости от высоты слоя поджигаемого порошка титана и давления азота воспламенение реализуется у границы контакта с раскаленной подложкой, у открытой поверхности слоя порошка титана и внутри слоя. При воспламенении порошка титана у границы контакта с раскаленной подложкой ( $p = 1$  атм,  $h < 20$  мм) фронт распространяется снизу вверх к открытой поверхности, имея куполообразный вид. После выхода фронта на открытую торцевую поверхность горение полностью охватывает ее, а на боковой поверхности наблюдается встречное движение нижней и верхней частей. При  $h \geq 20$  мм зажигание слоя порошка титана реализуется у открытой поверхности, фронт горения распространяется в глубь слоя и погасает, не доходя до основания слоя порошка титана. Средняя скорость горения  $\approx 0,3$  мм/с. Температура продуктов непостоянна по высоте и поперечному сечению, варьируется в пределах

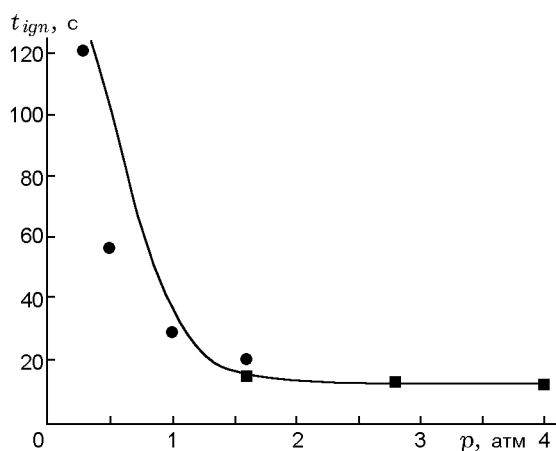


Рис. 6. Зависимость времени зажигания пористого состава от внешнего давления газа:

линия — численный расчет по математической модели, точки — эксперимент: ■ — зажигание вблизи источника теплового воздействия, ● — зажигание на границе контакта состава с внешним газом

2000 ÷ 3000 К. При давлении азота  $p \approx 1,6$  атм воспламенение происходит внутри слоя порошка, при этом фронт горения с неполным превращением исходного состава достигает открытой поверхности порошка практически одновременно по всей плоскости, после чего возникает «отраженный» фронт догорания со спутной фильтрацией азота в глубь слоя порошка. При  $p = 4$  атм зажигание титана реализуется у границы контакта с раскаленной подложкой во всем исследованном диапазоне значений высоты слоя порошка. Средняя скорость распространения фронта горения  $3 \div 5$  мм/с. Результаты по времени зажигания представлены в табл. 1, 2 (соответственно для  $p = 1$  и 4 атм с доверительным интервалом  $\pm 15\%$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные экспериментальные результаты на качественном уровне согласуются с данными теории. В эксперименте и теории источник теплового воздействия пространственно удален от зоны контакта пористой среды с активной газовой средой. Высота заправки хромово-алюминиевого термита, узкий фронт его горения и использование тонкостенных кварцевых стаканов обеспечили внешнее тепловое воздействие, соответствующее теоретическому анализу. Как в эксперименте, так

и в теории наблюдаются два качественно различных режима инициирования высокотемпературного синтеза. При хорошем транспорте газового реагента наблюдается чисто тепловой режим инициирования вблизи источника теплового воздействия. В случае дефицита газового реагента и затруднении его фильтрационного транспорта инициирование высокотемпературного синтеза реализуется в зоне контакта пористой среды с окружающим газом. Время инициирования в первом случае определяется согласно тепловой теории зажигания [8]. Во втором случае время зажигания существенно выше, нужно прогреть весь объем пористого состава — зону, которая гарантирована достаточным количеством газового реагента, и обеспечить в ней процесс теплового самоускорения реакции. Таким образом, время инициирования становится зависимым от давления газового реагента в окружающем пористый состав объеме. Качественное согласие такой зависимости, полученной в эксперименте и по математической модели, видно из рис. 6. Отметим, что неизвестные макрокинетические параметры среды определялись в области, где справедлива классическая теория зажигания, методом обратного пересчета.

Хорошо известно, что прямое экспериментальное изучение характеристик процесса высокотемпературного синтеза затруднено. Вычислительный эксперимент позволяет получить подробную (хотя и упрощенную в рамках математической модели) информацию о динамике процесса и причинно-следственных связях. Более сложные математические модели, учитывающие конкретные условия внешнего теплового воздействия, условия транспорта газового реагента, позволяют правильно прогнозировать проблемы пожаро- и взрывобезопасности реальных технологий. С другой стороны, можно управлять факторами теплового воздействия, фильтрационного транспорта газового реагента при использовании теплового взрыва как технологического приема СВС. Зная структуру динамики процесса (место инициирования фронтов синтеза, их направление, полноту превращения во фронте), можно менять условия синтеза продуктов и, следовательно, влиять как на их собственные характеристики, так и на особенности материалов из них (например, при создании функционально-градиентных материалов).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 1. С. 8–32.
2. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: Общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9–52.
3. Varzykin V. V. High-temperature synthesis in a thermal explosion regime // Intern. J. Self-Propagation High-Temperature Synthesis. 1993. V. 2, N 4. P. 391–405.
4. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семенова до наших дней // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 6. С. 3–44.
5. Шкадинский К. Г., Озерковская Н. И., Мержанов А. Г. Постиндукционные процессы при тепловом взрыве в системах «пористая среда — газообразный реагент — твердый продукт» // Докл. РАН. 2001. Т. 381, № 6. С. 763–769.
6. Aldushin A. P., Matkowsky B. J., Schult D. A. Buoyancy driven filtration combustion // Combust. Sci. Technol. 1997. V. 125. P. 283–349.
7. Ивлева Т. П., Шкадинский К. Г. Алгоритм построения неравномерной адаптирующейся к решению разностной сетки // Информ. бюл. Госфонда алгоритмов и программ СССР. 1979. № 1. С. 18.
8. Merzhanov A. G., Averson A. E. The present state of the thermal ignition. Theory: an invited review // Combust. Flame. 1971. V. 16. P. 89–124.
9. Шкадинский К. Г., Озерковская Н. И., Мержанов А. Г. Фильтрационно-химическое взаимодействие в системах «пористый реагент — активный газ — твердый продукт» // Докл. АН. 2001. Т. 378, № 6. С. 784–789.
10. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967. С. 596.
11. Шкадинский К. Г., Озерковская Н. И. Тепловой взрыв в системах «пористая среда — газовый реагент — твердый продукт» // Докл. АН. 2000. Т. 373, № 1. С. 69–72.

*Поступила в редакцию 26/VII 2002 г.,  
в окончательном варианте — 29/IX 2003 г.*