

## О МИКРОГЕТЕРОГЕННОМ МЕХАНИЗМЕ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

А. С. Рогачев

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

Рассмотрена модель безгазового горения, основанная на предположении о том, что среда состоит из реакционных ячеек, теплообмен между которыми происходит намного медленнее, чем теплопередача внутри ячейки. Для различных скоростей реакции и кинетических законов рассчитаны температурные зависимости скорости горения, которые сопоставлены с известными экспериментальными данными. Установлена тепловая и концентрационная структура волны горения. Определены области существования и границы устойчивости микрогетерогенного и квазигомогенного режимов безгазового горения в зависимости от предэкспонента и энергии активации химической реакции. Проанализировано влияние резкого ускорения реакции в критической точке (например, в точке фазового перехода) на закономерности горения.

Ключевые слова: безгазовое горение, гетерогенная модель, численный эксперимент.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что безгазовое горение представляет собой процесс автоволнового распространения экзотермической реакции по смеси порошкообразных реагентов, при котором горючее, окислитель, промежуточные и конечные продукты все время находятся в конденсированном (твердом или расплавленном) состоянии. Большинство теоретических моделей данного процесса основано на предположении, что ширина зоны прогрева и ширина зоны реакции намного превышают размер отдельных частиц порошка. Это предположение позволяет рассматривать микрогетерогенную смесь как квазигомогенную в тепловом отношении среду и ввести для нее осредненные значения плотности, теплопроводности, удельной теплоемкости. Эксперименты с использованием скоростной микровидеосъемки показали, что во многих случаях предположение о тепловой гомогенности среды не соответствует реальной ситуации во фронте безгазового горения. Оказалось, что реакция может передаваться «по цепочке» от частицы к частице, причем сгорание каждой частицы сопровождается яркой и короткой вспышкой, за которой следует относительно длительный период локальной остановки фронта горения, затем вспыхивает соседняя частица, и т. д. [1–3]. При этом как ширина зоны реакции, так и ширина прогретой

области перед фронтом приблизительно равны диаметру одной частицы горючего (металла). Аналогичные результаты были получены при изучении горения модельной многослойной системы [4].

В работах [5–9] были предложены математические модели, учитывающие возможную тепловую микрогетерогенность. Настоящая работа, продолжая исследование микрогетерогенной модели, показывает существенную роль тепловых микронеоднородностей в механизме и закономерностях безгазового горения. Главная цель работы состоит в том, чтобы методами компьютерного моделирования определить основные характеристики процесса: тепловую и концентрационную структуру волны горения, зависимости скорости распространения от начальных условий, в которых находится образец, а также от вида кинетической функции — и провести некоторые сравнения данной модели с экспериментальными данными.

### ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Представим порошковую смесь в виде среды из одинаковых реакционных ячеек, каждая из которых содержит горючее и окислитель в стехиометрическом соотношении (концепция реакционных ячеек была разработана в работе [10]). Предположим, что выравнивание температуры внутри ячейки происходит много быстрее, чем теплообмен между ячейками, так что в каждый момент времени температура внутри ячейки однородна. Предположение основано

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-32392 и 00-15-97370).

на том, что теплопроводность контакта между металлическими частицами в исходной смеси намного меньше, чем теплопроводность самой металлической частицы. Этот вывод сделан в результате исследования микроструктуры, теплопроводности и электропроводности смесей (см., например, [1, 11]) и объясняется малой площадью контакта, наличием оксидных слоев и других примесей на поверхности частиц. Для большинства безгазовых составов размер металлических частиц (Ti, Zr и др.) намного превосходит размер частиц неметаллов (C, B, Si). При этом металлические частицы образуют сплошной каркас, а тонкодисперсный неметаллический реагент располагается в порах между частицами металла. В этом случае за реакционную ячейку можно принять одну частицу металла с находящимися в ее ближайшем окружении частицами неметалла. Для некоторых систем размеры частиц реагентов сопоставимы (например, Ni–Al, Ti–Ni). В этом случае за реакционную ячейку можно принять две соседние частицы разных реагентов, находящиеся в одном слое частиц по отношению к плоскости фронта горения. Структура реакционной ячейки может быть различной для разных смесей, но важно подчеркнуть, что в данной работе исследуются лишь такие режимы горения, при которых тепло передается теплопроводностью в конденсированной фазе (теплопередача через газовую фазу в порах и теплопередача излучением не рассматриваются). Кроме того, будем исследовать лишь нормальное распространение плоского фронта реакции в отсутствие теплотерь. Это позволяет свести модель к линейной (квазиодномерной) цепочке реакционных ячеек. Состояние  $i$ -й реакционной ячейки в любой момент времени однозначно задается двумя параметрами — температурой  $T_i$  и глубиной превращения  $\eta_i = 1 - m/m_0$ , где  $m$  и  $m_0$  — соответственно текущая и начальная массы горючего в реакционной ячейке. Изменение этих параметров во времени описывается системой дифференциальных уравнений:

$$cM \frac{\partial T_i}{\partial t} = \alpha S(T_{i-1} - 2T_i + T_{i+1}) + Q \frac{\partial \eta_i}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = F(\eta_i, T_i). \quad (2)$$

Здесь  $T_i$  — температура реакционной ячейки, К;  $c$  — удельная теплоемкость ячейки, Дж/(г·К);  $M$  — масса одной ячейки, г;  $t$  —

время, с;  $\alpha$  — коэффициент теплопередачи на границе между ячейками, Дж/(см<sup>2</sup>·с·К);  $S$  — площадь контакта соседних ячеек, см<sup>2</sup>;  $Q$  — теплота химической реакции, приходящаяся на одну ячейку, Дж;  $F$  — кинетическая функция гетерогенной реакции внутри ячейки. Уравнение (1) является частным случаем более общего уравнения теплового баланса, записанного в работе [5] с учетом как кондуктивного, так и лучистого теплообмена для системы тонких пластин, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. В случае, когда фронт горения плоский и пластины параллельны фронту, математические формулировки задачи для пластин и для квазиодномерной цепочки ячеек совпадают. Физическое же различие состоит в том, что на уровне отдельной ячейки, состоящей из нескольких частиц реагентов (двух и более), наиболее ярко проявляется зависимость скорости реакции от макроскопических факторов таких, как плавление частиц, растекание расплавов, слияние капель, слипание или диспергирование твердых частиц под действием капиллярных сил. Вследствие этого кинетическая функция может иметь необычный вид, например, быть разрывной в точках фазовых переходов, может необычно сильно или чрезвычайно слабо зависеть от температуры, формальное определение порядка реакции может не иметь физического смысла. Учитывая эти соображения, формулу (2) представим в общем виде, так как в настоящей работе наибольшее внимание уделяется таким режимам горения, в которых закономерности распространения фронта не зависят от вида кинетической функции.

Для цепочки из  $N$  ячеек начальные и граничные условия запишем в виде:

$$\begin{aligned} t = 0 : \quad T_i &= T_0, \quad \eta_i = 0, \quad i = 1, \dots, N, \\ t > 0 : \quad T_1 &= T_{ign}, \quad T_N = T_0. \end{aligned}$$

Введем безразмерные переменные:  $\vartheta_i = \frac{T_i - T_0}{T_c - T_0}$ , где  $T_c = T_0 + \frac{Q}{cM}$  — температура саморазогрева;  $\tau = \frac{\alpha S}{cM} t = \frac{t}{t_\tau}$ , где  $t_\tau = \frac{cM}{\alpha S}$  — характерное время теплообмена между ячейками.

В данной работе удобнее обезразмерить температуру величиной адиабатического саморазогрева  $T_c - T_0 = Q/cM$ , а не характеристическим интервалом  $RT^2/E$ , как принято в большинстве работ. Это обусловлено тем, что

нормировка с помощью характеристического интервала основана на априорном предположении об аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры с энергией активации  $E$ . В микрогетерогенных смесях, где существенную роль играют фазовые переходы и микроструктурные превращения, скорость реакции может иметь другую температурную зависимость. Кроме того, применяемая в данной работе нормировка облегчает сравнение расчета с экспериментом.

В безразмерном виде математическая модель приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta_i}{\partial \tau} &= \vartheta_{i-1} - 2\vartheta_i + \vartheta_{i+1} + \frac{\partial \eta_i}{\partial \tau}, \\ \frac{\partial \eta_i}{\partial \tau} &= \Phi(\eta_i, \vartheta_i), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \tau = 0: & \quad \vartheta_i = 0, \quad \eta_i = 0, \quad i = 1, \dots, N, \\ \tau > 0: & \quad \vartheta_1 = \vartheta_{ign}, \quad \vartheta_N = 0. \end{aligned}$$

Важно подчеркнуть, что решение полностью зависит только от безразмерной функции  $\Phi(\eta_i, \vartheta_i)$ , поэтому и в данной работе исследовались зависимости тепловой и концентрационной структуры волны горения, а также скорости и режима ее распространения от вида этой функции. Численные расчеты проводились методом прогонки с использованием симметричной неявной схемы Кранка — Николсона, которая обладает абсолютной устойчивостью (т. е. устойчива при любых  $\tau$ ). Тем не менее при расчетах использовались очень малые шаги по времени ( $\tau \leq 0,01$ ), что позволяло получать детальные зависимости температуры и глубины превращения от времени для каждой ячейки. Погрешность вычислений не превышала 0,1 %. Локальная безразмерная скорость горения определялась как

$$u_i = 1/n_i,$$

где  $n_i$  — число шагов по времени от момента полного сгорания ячейки с номером  $i$  до момента полного сгорания ячейки с номером  $i + 1$  (за момент полного сгорания ячейки принимался тот шаг по времени, на котором глубина превращения в данной ячейке становилась равной единице). Средняя безразмерная скорость горения определялась как

$$U = L/n_L,$$

где  $L$  — число ячеек в контрольном отрезке,  $n_L$  — число шагов по времени, за которое происходит сгорание всего образца. Обычно в расчетах использовались значения  $100 < L < 1000$ , причем первая ячейка отстояла не менее чем на 100 ячеек от поджигающей (первой в образце), а последняя — на 100 ячеек от конца образца ( $N$ -й ячейки), что исключило влияние краевых эффектов. В стационарных режимах горения скорости  $u_i$  и  $U$  совпадают. Границы существования устойчивого стационарного режима горения определялись следующим образом. Рассчитывалось время сгорания всех ячеек модельной «линейки». Горение считалось устойчивым, если для разных ячеек время отличалось не более чем на один шаг по времени (при этом время сгорания составляло от нескольких сотен до сотен тысяч шагов по времени, т. е. погрешность никогда не превышала тысячных долей). Если время сгорания разных ячеек отличалось на два и более шага, проводился анализ периодичности таких изменений, который во всех случаях показывал наличие установившегося автоколебательного режима. Амплитуда установившихся автоколебаний была малой ( $1 \div 2$  %) вблизи границы устойчивого горения и возрастала при углублении в область неустойчивости, при этом структура колебаний усложнялась. Неустойчивые режимы в данной работе не исследуются и не обсуждаются.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ДЛЯ РЕАКЦИИ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

Рассмотрим реакцию нулевого порядка с аррениусовской зависимостью скорости реакции от температуры:

$$\begin{aligned} F(\eta_i, T_i) &= k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right), \quad 0 \leq \eta_i < 1, \\ F(\eta_i, T_i) &= 0, \quad \eta_i \geq 1, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $c^{-1}$ ;  $E$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная. В этом случае безразмерную кинетическую функцию целесообразно представить в виде

$$\begin{aligned} \Phi(\eta_i, \vartheta_i) &= p \exp\left(-\frac{1}{\text{Ar}_0 + \text{Ar}_c \vartheta_i}\right), \quad 0 \leq \eta_i < 1, \\ \Phi(\eta_i, \vartheta_i) &= 0, \quad \eta_i \geq 1, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$p = (cM/\alpha S)k_0 = t_T k_0 \sim t_T/t_r, \quad (6)$$

$t_r$  — характеристическое время реакции,

$$Ar_0 = RT_0/E, \quad (7)$$

$$Ar_c = R(T_c - T_0)/E. \quad (8)$$

Параметры (6)–(8) имеют ясный физический смысл и непосредственно связаны с условиями эксперимента. Параметр  $p$  показывает отношение характерных времен теплообмена и реакции. Очевидно, что при  $p \ll 1$  следует ожидать квазигомогенных режимов горения, когда в зонах прогрева и реакции «укладывается» много частиц, а при  $p \gg 1$  квазигомогенный подход неприемлем. В эксперименте параметр  $p$  можно варьировать путем изменения плотности образца (воздействие на тепловой контакт между ячейками) либо размера частиц (воздействие на время сгорания одной частицы). Параметр  $Ar_0$  представляет собой число Аррениуса при начальной температуре образца, его значение можно изменить с помощью предварительного подогрева исходной смеси. Параметр  $Ar_c$  близок к числу Аррениуса для температуры горения (если  $T_c \gg T_0$ ), и его значение можно легко изменить посредством разбавления смеси инертным веществом или при помощи варьирования соотношения горючего и окислителя.

Рассмотрим зависимость структуры волны и особенностей ее распространения от этих параметров. На рис. 1 показаны типичные зависимости температуры, глубины превращения и скорости тепловыделения в ячейке от времени для квазигомогенного и микрогетерогенного режимов. Как и следовало ожидать, в квазигомогенном режиме (рис. 1, *a*) полученные зависимости близки к профилям температуры и концентрации, известным из теории волн горения в гомогенных средах. Максимум скорости реакции (тепловыделения) находится вблизи максимальной температуры горения (горение с узкими зонами). В микрогетерогенном режиме (рис. 1, *б*) на температурной кривой в зоне прогрева имеется несколько перегибов в связи с тем, что ячейка «чувствует» сгорание предыдущих ячеек, а в зоне реакции наблюдается сверхадиабатический максимум температуры (аналогично [5–7]). Температурная зависимость более напоминает картину теплового взрыва. Действительно, рассматриваемая

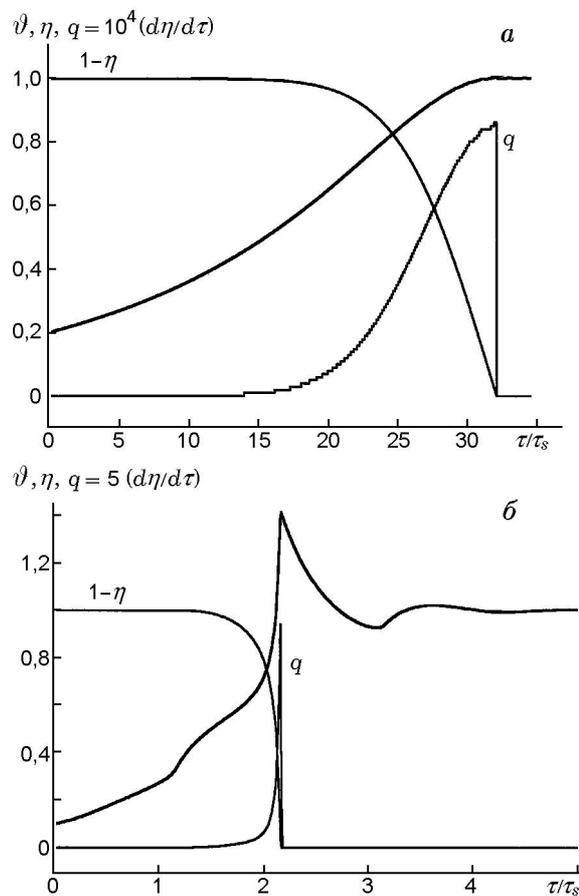


Рис. 1. Расчетные профили безразмерной температуры ( $\vartheta$ ), скорости тепловыделения ( $q$ ) и безразмерной концентрации горючего ( $1 - \eta$ ) для реакционной ячейки:

*a* — квазигомогенный режим,  $Ar_c = 0,2$ ,  $Ar_0 = 0,01$ ,  $p = 1$ ; *б* — микрогетерогенный режим,  $Ar_c = 0,2$ ,  $Ar_0 = 0,01$ ,  $p = 1000$ ; безразмерное нормировочное время  $\tau_s = 1/u$  соответствует сдвигу волны горения на одну ячейку

ячейка сначала прогревается за счет температурного потока от сгоревших ячеек, но в какой-то момент скорость реакционного тепловыделения в ячейке становится равной скорости теплонакопления:

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial \tau} = \vartheta_{i-1} - 2\vartheta_i + \vartheta_{i+1}, \quad (9)$$

затем превосходит ее, в результате чего происходит быстрый саморазогрев и реакция завершается почти в адиабатических условиях (так как время теплообмена с соседями много больше времени реакции). Можно сказать, что распространение горения в микрогетерогенном режиме представляет собой последовательность тепловых взрывов в отдельных ячейках. Обо-

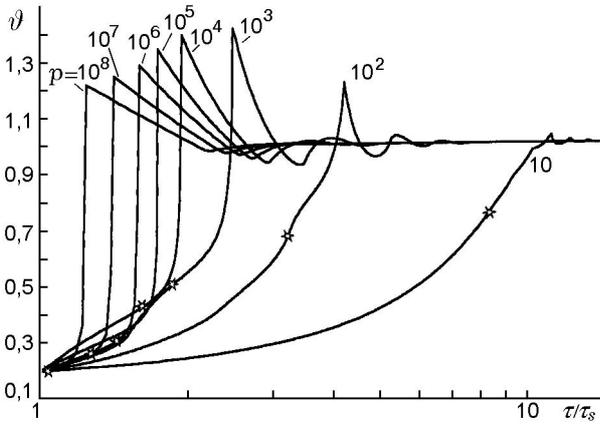


Рис. 2. Зависимость температуры от времени при различных значениях параметра  $p$  ( $Ar_c = 0,2$ ,  $Ar_0 = 0,01$ ):

звездочками обозначена температура  $\vartheta_*$ .

значим через  $\vartheta_*$  температуру, при которой выполняется равенство (9), и будем условно называть ее температурой начала теплового взрыва ячейки. На рис. 2 показаны рассчитанные значения  $\vartheta_*$ . Видно, что значение  $\vartheta_*$  тем меньше, чем больше параметр  $p$ , и  $\vartheta_* \rightarrow 1$  при переходе к квазигомогенному режиму.

Одной из важнейших характеристик безгазового горения является зависимость скорости горения от температуры, которая обычно выражается коэффициентом

$$K_T = \frac{\partial(\ln U)}{\partial T_0}. \quad (10)$$

Зачастую вместо (10) экспериментально определяют так называемую эффективную энергию активации, которая для сильноактивированных процессов приблизительно равна

$$\tilde{E} \approx 2RT_c^2 K_T. \quad (11)$$

Важная особенность параметров (10) и (11) состоит в том, что они хорошо воспроизводятся для всех исследованных безгазовых составов, в то время как абсолютные значения скорости могут отличаться в несколько раз и даже на порядки в зависимости от типа используемых порошков. Можно предполагать, что температурные коэффициенты скорости наименее подвержены влиянию трудноконтролируемых факторов и отражают наиболее существенные особенности механизма горения. В модели (3), (5)–(8) аналогом соотношения (10) является зависимость  $U(Ar_0)$ , которая связана с (10) очевидным соотношением

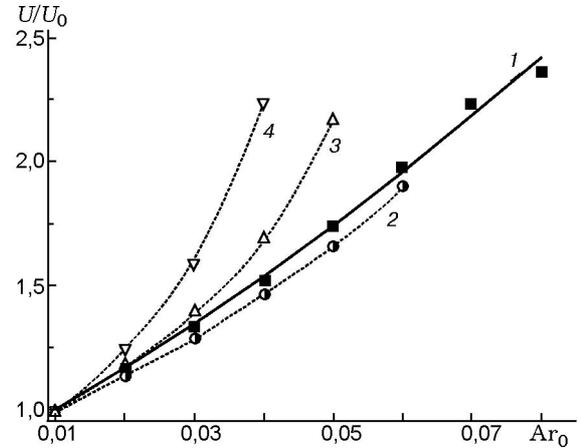


Рис. 3. Зависимость расчетной скорости горения от параметра  $Ar_0$ :

1 — формула Зельдовича (13), ■ — микрогетерогенная модель при  $p = 10$ , 2 —  $p = 10^3$ , 3 —  $p = 10^5$ , 4 —  $p = 10^7$  ( $Ar_c = 0,2$ )

$$K_{Ar(0)} = \frac{\partial(\ln U)}{\partial Ar_0} = \frac{E}{R} K_T. \quad (12)$$

Зависимость  $U(Ar_0)$  приведена на рис. 3 для разных режимов горения. Кривая 1 представляет собой расчет по известной формуле Зельдовича для скорости распространения пламени в гомогенной среде, которая в используемых нами безразмерных величинах имеет вид

$$U \sim (Ar_0 + Ar_c) \sqrt{\frac{E}{R} \exp\left(-\frac{1}{Ar_0 + Ar_c}\right)}. \quad (13)$$

Как видно из рис. 3, точки, полученные численным моделированием на основе ячеистой модели (3), (5)–(8) при  $p = 10$  (квазигомогенный режим), хорошо ложатся на кривую 1. При увеличении параметра  $p$  зависимость сначала отклоняется вниз (кривая 2), а затем все более круто уходит вверх (кривые 3, 4). При этом все расчетные кривые довольно хорошо могут быть аппроксимированы экспонентой, что позволяет рассчитать для них температурный коэффициент  $K_{Ar(0)}$ . Зависимость  $K_{Ar(0)}(p)$  показана на рис. 4. Температурный коэффициент на пределе квазигомогенного горения стремится к значению, определяемому формулой Зельдовича. При увеличении параметра  $p$  значение  $K_{Ar(0)}$  проходит через минимум в области переходных режимов и затем монотонно возрастает в области микрогетерогенного режима горения. Увеличивающаяся при этом погрешность определения температурного коэффициента указы-

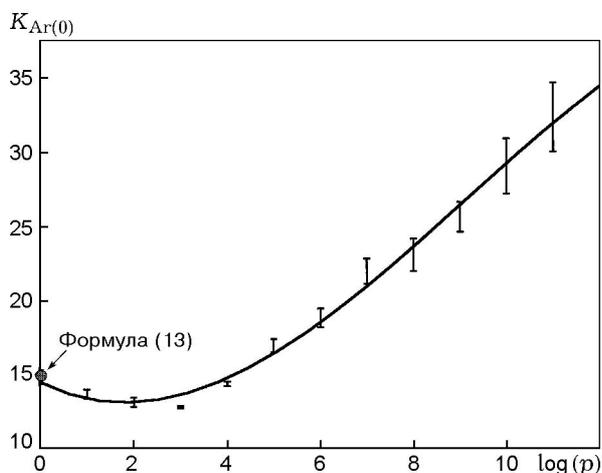


Рис. 4. Зависимость температурного коэффициента скорости  $K_{Ar(0)}$  от параметра  $p$

вадет на то, что при возрастании  $p$  температурная зависимость хуже аппроксимируется экспонентой (по сравнению с областью малых значений  $p$ ).

Представленная на рис. 4 зависимость позволяет выработать критерий для экспериментальной диагностики режимов горения: если температурный коэффициент скорости зависит от пористости или размера частиц, то безгазовое горение проходит в микрогетерогенном режиме; если же этот коэффициент не зависит от указанных условий эксперимента, то можно предполагать квазигомогенный режим горения. Действительно, известные квазигомогенные модели горения однозначно связывают температурный коэффициент скорости горения с энергией активации химической реакции. Например, если предполагается ведущая роль диффузии через слой продукта, то температурный коэффициент скорости горения определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии в соответствующем твердом продукте, которая связана с энергией, необходимой для «перескока» диффундирующего атома в кристаллической решетке. В кинетическом режиме значение этого коэффициента определяется энергией активации элементарного акта химической реакции (энергией, необходимой для сближения атомов или молекул на расстояние взаимодействия). Иными словами, в квазигомогенном режиме температурный коэффициент скорости горения характеризует истинную кинетику элементарного акта диффу-

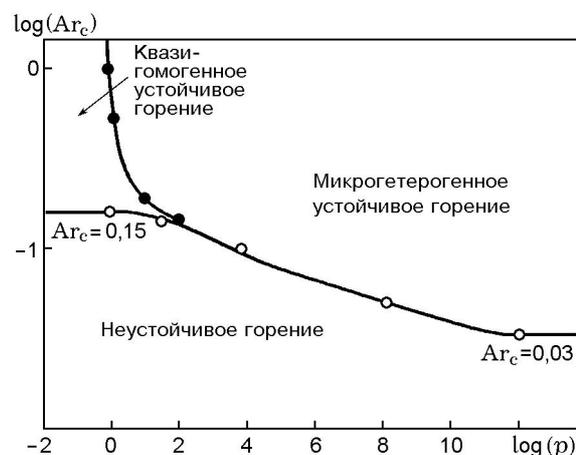


Рис. 5. Области существования различных режимов горения, рассчитанные по ячейистой модели (3), (5)–(8)

зии или реакции, которая не зависит от теплопередачи в гетерогенной среде, а в микрогетерогенном режиме его значение зависит от теплопередачи от ячейки к ячейке, которая определяется контактом между частицами и их размером.

Проведенные по данной модели расчеты (рис. 5) позволили определить области существования разных режимов. Переход от микрогетерогенного режима горения к квазигомогенному при уменьшении параметра  $p$  (т. е. при замедлении реакции или ускорении теплообмена) происходит только при выполнении условия  $Ar_c \geq 0,15$ , которое примерно совпадает с критерием устойчивости гомогенного горения Шкадинского — Хайкина — Мержанова [12]:

$$9,1 \frac{RT_c^2}{E(T_c - T_0)} - 2,5 \frac{RT_c}{E} > 1.$$

Действительно, в обозначениях (7), (8) это условие принимает вид

$$9,1 \frac{(Ar_0 + Ar_c)^2}{Ar_c} - 2,5(Ar_0 + Ar_c) > 1,$$

откуда легко получить  $Ar_c > 0,152$  (при  $Ar_0 \rightarrow 0$ ). Однако, как видно из рис. 5, при микрогетерогенном режиме устойчивое горение возможно и при меньших значениях  $Ar_c$ , вплоть до  $Ar_c = 0,03$ . В диапазоне  $0,03 < Ar_c < 0,15$  уменьшение  $p$  приводит к переходу устойчивого микрогетерогенного горения в неустойчивое, минуя квазигомогенный режим. Следует уточнить, что устойчивость микрогетерогенного

режима горения отличается от устойчивости гомогенного горения. В отличие от последнего при микрогетерогенном горении пространственный профиль температуры (вдоль цепочки ячеек) не остается неизменным во времени, а испытывает колебания с периодом, равным времени продвижения волны горения на одну ячейку вперед. При этом зависимость температуры от времени одинакова для всех ячеек. Подробнее данный вопрос рассмотрен в работе [7]. Переход в автоколебательное микрогетерогенное горение выражается в том, что форма пространственного профиля температуры воспроизводится лишь после сгорания участка из нескольких ячеек, а температурно-временная зависимость разная для различных ячеек. Детальный анализ пульсирующих режимов микрогетерогенного горения выходит за рамки данной статьи.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ С УЧЕТОМ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СИСТЕМЫ

Абсолютное большинство безгазовых смесей горит при температуре, превышающей точку плавления одного или нескольких реагентов. Известно очень мало исключений из этого правила, например, системы Ta+C и Mo+W, в которых горение возможно при температуре ниже температуры плавления, при этом необходимо использовать металлические порошки с субмикронным размером частиц. Во всех других безгазовых системах при использовании обычных металлических порошков с размером частиц больше нескольких микрометров снижение температуры горения до точки плавления металлического реагента (или температуры образования эвтектического расплава) приводит к погасанию. Эти и другие экспериментальные факты указывают на то, что при плавлении реагента скорость реакции скачкообразно увеличивается, по-видимому, вследствие резкого возрастания площади контакта реагентов и увеличения коэффициентов диффузии. Известно также, что скорость реакции может резко возрасти не только при плавлении реагента, но и при фазовом переходе второго рода типа перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  в титане или  $\lambda \rightarrow \beta$  в сплавах титана с хромом. Таким образом, для большинства безгазовых систем можно выделить некоторую критическую температуру  $T_{cr}$  (в безразмерном представлении  $\vartheta_{cr}$ ), при которой происходит смена кинетической функции

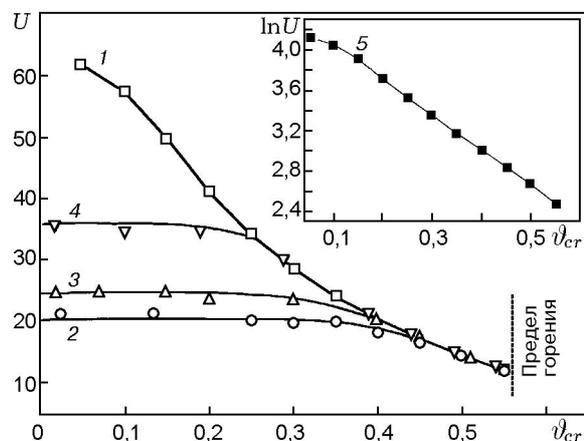


Рис. 6. Зависимость расчетной скорости горения от критической температуры начала реакции:

1, 5 —  $Ar_c = 1$ ,  $p = 100$  (слабоактивированная реакция); 2 —  $Ar_c = 0,2$ ,  $p = 100$ ; 3 —  $Ar_c = 0,2$ ,  $p = 10^5$ ; 4 —  $Ar_c = 1$ ,  $p = 10^7$

вследствие фазовых и микроструктурных превращений. Скорость реакции в ячейке можно представить в виде

$$\Phi(\eta_i, \vartheta_i) = \begin{cases} \Phi_1(\eta_i, \vartheta_i), & \vartheta_i < \vartheta_{cr}, \eta_i < 1, \\ \Phi_2(\eta_i, \vartheta_i), & \vartheta_i \geq \vartheta_{cr}, \eta_i < 1, \\ 0, & \eta_i = 1. \end{cases} \quad (14)$$

Конкретный вид функций  $\Phi_1(\eta_i, \vartheta_i)$ ,  $\Phi_2(\eta_i, \vartheta_i)$  зависит от многих факторов. Как отмечено выше, для большинства экспериментально исследованных безгазовых систем скорость реакции при температурах ниже точки плавления пренебрежимо мала, и тогда можно положить  $\Phi_1(\eta_i, \vartheta_i) \cong 0$ . Однако при использовании очень мелких порошков, в особенности наноразмерных, реакцией в твердой фазе нельзя пренебрегать.

Чтобы исследовать влияние перестройки кинетической функции вблизи критической температуры на закономерности микрогетерогенного горения, рассмотрим модель (3) с кинетической функцией вида

$$\Phi(\eta_i, \vartheta_i) = \begin{cases} 0, & \vartheta_i < \vartheta_{cr}, \eta_i < 1; \\ p \exp\left(-\frac{1}{Ar_0 + Ar_c \vartheta_i}\right), & \vartheta_i \geq \vartheta_{cr}, \eta_i < 1; \\ 0, & \eta_i = 1. \end{cases} \quad (15)$$

Здесь к параметрам (6)–(8) добавляется безразмерный параметр

$$\vartheta_{cr} = \frac{T_{cr} - T_0}{T_c - T_0}, \quad (16)$$

также имеющий ясный физический смысл и легко определяемый из независимых экспериментов, поскольку температуры плавления и других фазовых переходов для реагентов, а также эвтектические точки для двухкомпонентных систем установлены. Для упрощения задачи пренебрегаем эндотермическим тепловым эффектом, связанным с плавлением (в случае фазового перехода второго рода тепловой эффект равен нулю), так как анализ этого влияния требует отдельного рассмотрения. На рис. 6 приведены примеры зависимостей скорости горения от параметра  $\vartheta_{cr}$  для разных значений параметров  $Ag_c$  и  $p$ . Видно, что в квазигомогенном режиме (кривая 2) скорость горения постоянна в широком диапазоне  $\vartheta_{cr}$ . Очевидно, при этом параметр  $\vartheta_{cr}$  играет роль «температуры обрезки» функции тепловыделения, которая применяется в теории гомогенного горения, а результат, в принципе, повторяет полученный в работе [13]. По мере возрастания параметра  $p$  (т. е. при переходе к микрогетерогенному режиму горения) зависимость приобретает вид, представленный кривыми 3, 4. Оказалось, что в области сильной зависимости  $U(\vartheta_{cr})$  расчетные точки подчиняются общей закономерности, представленной кривой 1. Анализ полученных результатов показал, что точки ложатся на эту кривую при условии

$$\vartheta_{cr} > \vartheta_*, \quad (17)$$

когда критическая температура превышает температуру теплового взрыва для кинетической функции  $\Phi_2(\eta_i, \vartheta_i)$  в выражении (9). В этом случае вспышка отдельной ячейки, которая могла бы начаться при температуре  $\vartheta_*$ , искусственно «откладывается», вплоть до достижения температуры  $\vartheta_{cr}$ . Начавшись при более высокой температуре, реакция протекает настолько быстро, что выделившееся тепло не успевает передаться в соседние ячейки. Таким образом, кривая 1 соответствует такой разновидности микрогетерогенного режима, в которой скорость горения лимитируется временем достижения ячейкой критической температуры  $\vartheta_{cr}$  и не зависит от кинетики химического тепловыделения. В полулогарифмических координатах кривая 1 имеет вид, представленный кривой 5 на рис. 6. На участке  $\vartheta_{cr} \geq 0,15$  зависимость 5 практически линейная, что позволяет ввести постоянный коэффициент

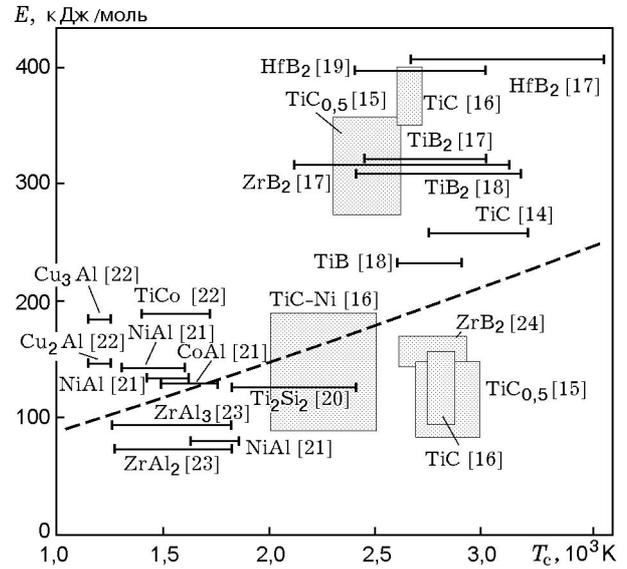


Рис. 7. Экспериментально определенные эффективные энергии активации безгазового горения: штриховая линия — расчет по формуле (20)

$$K_{cr} = \frac{\partial(\ln U)}{\partial \vartheta_{cr}} = -3,57 \pm 0,03, \quad (18)$$

значение которого определялось из графика методом наименьших квадратов. Учитывая (16) и предполагая  $T_c - T_0 \cong Q/cM$ , легко получить связь (18) с температурным коэффициентом скорости (10) и эффективной энергией активации (11):

$$K_T = -\frac{K_{cr}}{T_c - T_0}, \quad (19)$$

$$\tilde{E} = -2R \frac{T_c^2}{T_c - T_0} K_{cr}. \quad (20)$$

Заметим, что в работе [7] получено близкое значение  $K_{cr} \approx -3,9$  для ступенчатой кинетической функции. Последнюю можно рассматривать как частный случай функции (15) при  $E = 0$  (т. е.  $Ag_0, Ag_c \rightarrow \infty$ ).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее актуальным остается вопрос о том, в каких условиях применима квазигомогенная, а в каких — микрогетерогенная модель горения. С одной стороны, результаты скоростной микровидеосъемки [1–3] свидетельствуют о микрогетерогенном режиме горения многих безгазовых систем (Ti–C, Ti–Si, Ni–Al, Ti–B и

др.). С другой стороны, квазигомогенный подход уже более 30 лет успешно используется для объяснения многих закономерностей безгазового горения (см. [14] и др.). Проблема в том, что обе модели дают качественно похожие закономерности горения, поэтому практически невозможно определить механизм на основании сравнения с одним или несколькими экспериментами. Одним из путей решения данной проблемы может стать, на наш взгляд, анализ температурных коэффициентов для всех изученных безгазовых составов. Как отмечалось ранее, большинство авторов представляют температурную зависимость в виде величины эффективной энергии активации, справедливой для некоторого температурного интервала. Как правило, эти величины для каждой системы хорошо совпадают у разных авторов. На рис. 7 в виде горизонтальных отрезков нанесены эффективные энергии активации на основе обзора литературных данных. Результаты работ, в которых авторы указывали погрешность измерения  $\bar{E}$ , представлены в виде прямоугольника, высота которого соответствует доверительному интервалу. Штриховой линией показан расчет по формуле (20) для  $K_{cr} = -3,57$ . Поскольку зависимость (20) никак не связана с истинной энергией активации химической реакции, качественное совпадение экспериментальных и расчетных данных на рис. 7 является, на наш взгляд, аргументом в пользу микрогетерогенного режима горения для большинства безгазовых систем. Обращает на себя внимание тенденция роста измеренных энергий активации с ростом температуры горения системы, которую трудно объяснить, если связывать эти величины с активацией диффузии реагентов, как делается в большинстве работ [15–25]. В то же время эта тенденция естественно следует из формулы (20).

Вторым актуальным вопросом является влияние фазового перехода (плавления) на скорости реакции и горения. Еще в 1960 г. был предложен так называемый «релаксационный» механизм горения гетерогенных систем [26, 27], в котором важную роль играла пороговая температура воспламенения, с которой начиналась интенсивная реакция. Однако именно наличие этой температуры послужило основным аргументом для критики релаксационного механизма [28], так как при обычной кинетике аррениусовского типа температура воспламенения не может быть фиксированной величиной. Идея о

том, что температура плавления реагентов в безгазовых системах может служить критической точкой, ниже которой реакция отсутствует, а выше — протекает с большой скоростью, впервые была развита в работах по электротепловому взрыву (см., например, [29]). Впоследствии в [30] была получена формула для скорости горения безгазовых систем, основанная на критической роли температуры плавления, расчеты по которой хорошо согласуются с экспериментальными данными для системы Ni–Al. Представленные на рис. 7 результаты также свидетельствуют в пользу предположения о том, что в микрогетерогенном режиме скорость горения определяется критической температурой начала реакции. С другой стороны, для ряда систем экспериментальные данные по эффективной энергии активации значительно отличаются от расчетной зависимости (см. рис. 7). Можно предположить, что для этих систем условие (17) не выполняется и горение проходит либо по микрогетерогенному механизму без критической температуры, либо в квазигомогенном режиме.

Автор выражает искреннюю признательность А. Г. Мержанову и Б. С. Сеплярскому за внимание к работе и полезные обсуждения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Merzhanov A. G., Rogachev A. S. Structural macrokinetics of SHS processes // *Pure and Appl. Chem.* 1992. V. 64, N 7. P. 941–953.
2. Мержанов А. Г., Мукасян А. С., Рогачев А. С. и др. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых средах (на примере горения системы 5Ti+3Si) // *Физика горения и взрыва.* 1996. Т. 32, № 6. С. 68–81.
3. Рогачев А. С., Мукасян А. С., Варма А. Микроструктура самораспространяющихся волн экзотермических реакций в гетерогенных средах // *Докл. АН.* 1999. Т. 366, № 6. С. 777–780.
4. Вадченко С. Г. Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков с зазорами) // *Физика горения и взрыва.* 2001. Т. 37, № 2. С. 42–50.
5. Мержанов А. Г. Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе // *Докл. АН.* 1997. Т. 353. С. 504–507.
6. Мержанов А. Г., Перегудов А. Н., Гонтовская В. Т. Гетерогенная модель твердопламенного горения: численный эксперимент // *Докл. АН.* 1998. Т. 360. С. 217–219.
7. Рогачев А. С., Мержанов А. Г. К теории эстафетного механизма распространения волны

- горения в гетерогенных средах // Докл. АН. 1999. Т. 365, № 6. С. 788–791.
8. Смоляков В. К. О «шероховатости» фронта безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 3. С. 33–44.
  9. Мержанов А. Г., Кришеник П. М., Шкадинский Г. К. Модель поперечного распространения твердого пламени в чередующихся слоях горючего и инертного вещества // Докл. АН. 2001. Т. 380, № 3. С. 323–327.
  10. Околович Е. В., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение зоны горения в плавящихся конденсированных смесях // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 3. С. 326–335.
  11. Коваленко Ю. А., Гутин В. Б., Александров В. В., Петрожицкий В. И. Исследование влияния пористости, температуры и соотношения компонентов на теплопроводность системы Ni–Al // Проблемы технологического горения. Черноголовка, 1981. С. 85–88.
  12. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 1. С. 19–28.
  13. Алдушин А. П., Луговой В. Д., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Условия вырождения стационарной волны горения // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243, № 6. С. 1434–1437.
  14. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение // Черноголовка: ИСМАН-Издат., 2000.
  15. Шкиро В. М., Боровинская И. П. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 253–258.
  16. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Некрасов Е. А. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 4. С. 33–36.
  17. Dunmead S. D., Readley D. W., Selmer C. E., Holt J. V. Kinetics of combustion synthesis in the Ti–C and Ti–C–Ni systems // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 2318–2324.
  18. Боровинская И. П., Мержанов А. Г., Новиков Н. П., Филоненко А. К. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 1. С. 4–15.
  19. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. А. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 2. С. 37–42.
  20. Андреев В. А., Мальцев В. М., Селезнев В. А. Исследование горения смесей гафния и бора методом оптической пирометрии // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 4. С. 18–23.
  21. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. А. Некоторые закономерности горения смесей титана с кремнием // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 1. С. 43–49.
  22. Найбороденко Ю. С., Итин В. И. Исследование процесса безгазового горения смесей порошков разнородных металлов. I. Закономерности и механизм горения // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 3. С. 343–353.
  23. Итин В. И., Брагчиков А. Д., Лепинских А. В. Фазовый переход при горении смесей порошков меди и алюминия // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 31–34.
  24. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
  25. Dunmead S. D., Munir Z. A., Holt J. V. Temperature profile analysis in combustion synthesis: II. Experimental observations // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 75, N 1. P. 180–188.
  26. Фур З. И. Релаксационный механизм распространения горения в гетерогенных экзотермических системах // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34, № 3. С. 611–617.
  27. Фур З. И. Релаксационный механизм распространения горения в гетерогенных экзотермических системах. II // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34, № 6. С. 1299–1306.
  28. Беляев А. Ф. О релаксационном механизме распространения горения в гетерогенных экзотермических системах (критические замечания на статьи З. И. Фура) // Журн. физ. химии. 1961. Т. 34, № 6. С. 1374–1378.
  29. Князик В. А., Мержанов А. Г., Штейнберг А. С. О механизме горения системы титан — углерод // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301, № 4. С. 899–902.
  30. Shteinberg A. S., Shcherbakov V. A., Munir Z. A. Kinetics of combustion in the layered Ni–Al system // Combust. Sci. Technol. 2001. V. 24. P. 1–24.

Поступила в редакцию 17/X 2001 г.,  
в окончательном варианте — 20/VIII 2002 г.