

$$\begin{aligned}
 -\frac{dV_{\text{ox}}}{dt} &= \int_{y_{\text{H}}(t)}^{y_{\text{b}}(t)=y_{\text{H}}(t_b)} F'(t-\tau(y)) dy = \int_{t_b(t)}^t F'(t-\tau) u_{\text{H}}(\tau) d\tau = \\
 &= b_{\text{ox}} u_{\text{H}}(t_b) + \int_{t_b}^t F(t-\tau) u'_{\text{H}}(\tau) d\tau.
 \end{aligned}$$

Выражение для dV_j/dt аналогично. Можно ожидать, что несмотря на грубость сделанных предположений, (4), (5) хотя бы качественно учитывают время перестройки формы выемки при колебаниях давления.

Что касается влияния обдувающего слоевую систему потока, то в стационарном режиме оно должно быть мало ввиду защищенности углубленных лидирующих участков от наружных гидродинамических воздействий. Однако мгновенный газовый приток при колебаниях обдувающего потока может существенно меняться благодаря переменному воздействию потока на периферийные области («вершины») слоевой системы. По-видимому, наибольший эффект имеет место как раз в тех случаях, которые выше при рассмотрении колебаний давления специально были исключены: когда «вершины» слоев окислителя и горючего расположены на существенно разных уровнях и поэтому имеются обширные «периферийные» участки, газификация которых определяется тепловым потоком не из диффузионного пламени, а из обдувающего потока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахман Н. Н. Горение слоевых систем на основе перхлората аммония // Ракетные топлива.— М.: Мир, 1975.
2. Прайс Е. В., Хендли Дж. К., Паниам Р. Р. и др. Горение слоевых систем перхлорат аммония-полимер // РТК.— 1981.— № 4.
3. Либрович В. Б. О характерной скорости горения смесового пороха // ПМТФ.— 1962.— № 4.
4. Рыбанин С. С. Неоднородная теория горения макрогетерогенных систем: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук.— Черногловка, 1988.
5. Рыбанин С. С., Струнин В. А. Теоретические исследования тепломассообмена между реагирующими компонентами, разделенными газовой прослойкой // Тепломассообмен.— V.— Минск: ИТМО АН БССР, 1976.— Т. 2.
6. Andersen W. H., Bills K. W., Mishuck E. et al. A model describing combustion of solid composite propellant containing ammonium nitrate // Combust. Flame.— 1959.— 3, N 3.
7. Бахман Н. П., Широков Б. Ф. Скорость выгорания пластины горючего, контактирующей со слоем твердого окислителя // ФГВ.— 1972.— 8, № 2.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 13/III 1990,
после доработки — 13/XI 1990

УДК 536.46

К. Г. Шкадинский, А. Г. Струнина, А. Н. Фирсов,
Л. К. Демидова, С. В. Костин

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАЛОГАЗОВЫХ СОСТАВОВ

Рассмотрена одномерная модель горения пористых малогазовых составов, с помощью которой проанализирована зависимость характеристик горения от основных параметров, таких как массовое соотношение «безгазового» и «летучего» компонентов в исходном составе, начальной пористости, расположения источника газовой выделенности относительно фронта реакции «безгазового» компонента и степени герметизации образца при различных уровнях экзо- и эндотермичности протекающих химических процессов.

Применяемые в СВС конденсированные составы с дегазацией примесей [1, 2] или с искусственно введенным газящим компонентом [3, 4], сложные пиротехнические составы с большим конденсированным остатком [5—7] и некоторые другие составы с позиций теории горения целесообразно отнести в единую группу малогазовых составов (МГС).

Процесс горения указанных составов включает черты, присущие безгазовому [8] и фильтрационному горению [9], а также летучих веществ [10]. Для таких систем наряду с кондуктивным теплообменом существенную роль играет конвективный (фильтрационный) теплоперенос. Изменение пористости, газопроницаемости исходной смеси и шлаков существенно зависит от макрокинетики превращения отдельных компонентов конденсированного состава и сильно меняет теплофизические параметры исходной смеси. Исследование механизма и закономерностей горения малогазовых составов, представляя большой практический интерес, является достаточно сложной теоретической задачей.

В последние десятилетия активизировалось изучение процесса распространения тепловых волн в дисперсных средах. Для простейших систем отмечены оригинальные факты в области устойчивости горения, интересные закономерности в структуре фронта горения (особенно при фильтрационном горении), возможность неединственности режимов. Малогазовые составы не только наследуют указанные свойства, но и имеют обусловленные их взаимодействием качественно новые закономерности. Их последовательному изучению и посвящена данная работа.

Физическая модель и математическое описание процесса горения МГС

МГС — это пористая смесевая система, способная к фронтальному экзотермическому реагированию. Во фронте горения в результате фазового превращения либо химической реакции из части компонентов образуется газ, который перемещается под воздействием перепада давлений. Направление перемещения газа определяется конкретными условиями экзотермического превращения. Фильтрующийся по порам газ может выступать как в роли химически активного реагента, так и простого теплоносителя. Малогазовый состав схематично можно представить состоящим из трех основных блоков: конденсированной составляющей с конденсированными продуктами реакции B , конденсированной составляющей с газообразными продуктами реакции L и газовой составляющей, заполняющей поры¹ п.

Рассмотрим простейший вид математической модели подобной системы в одномерной постановке. Макрокинетика превращения для безгазового и летучего компонентов описывается уравнениями:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = (1 - \eta) k_B \exp(-E_B/RT),$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = (1 - \alpha) k_L \exp(-E_L/RT).$$

Образующийся в результате реакции исходный газ фильтруется по порам по закону Дарси

$$V = -k_{\psi} \frac{\partial p}{\partial x}.$$

Давление p связано с плотностью газа ρ_r и молекулярной массой газа μ_r уравнением состояния

$$p = \rho_r RT / \mu_r.$$

¹ Начальная пористость π_0 может быть равна нулю.

Пористость и суммарная плотность состава меняется по мере газификации летучей составляющей:

$$\pi = \pi_0 + (1 - \pi_0)(1 - v)a,$$

$$\rho_s = \rho_r\pi + \rho_b(1 - \pi_0)v + \rho_L(1 - \pi_0)(1 - v)(1 - a).$$

Здесь v , $(1 - v)$ — доли безгазового и летучего компонентов; ρ_b , ρ_L — плотности безгазового и летучего компонентов. Уравнение сохранения массы

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_r\pi V) = -b_0\rho_r\pi k_\Phi(p - p_{вн})$$

записывается путем усреднения по поперечному сечению образца; в правой части указан обмен массы газа через боковую поверхность с окружающей средой (b_0 — коэффициент пропорциональности массообмена (для бронированной боковой поверхности $b_0 = 0$); $p_{вн}$ — давление внешней среды).

Запишем уравнение сохранения энергии в предположении однотемпературной модели, т. е. что локально достаточно быстро все компоненты смеси достигают общей локальной температуры

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (c_r \rho_r \pi V T) - b_0 c_r \rho_r \pi k_\Phi (p - p_{вн}) F,$$

$$F = \begin{cases} T & \text{при } p > p_{вн}, \\ T_{вн} & \text{при } p < p_{вн}. \end{cases}$$

Функция F означает, что через боковую поверхность газ вытекает с температурой T , а втекает с температурой $T_{вн}$.

Теплосодержание H в данном случае определяется из выражения

$$H = [c_r \rho_r \pi + c_b \rho_b (1 - \pi_0)v + c_L \rho_L (1 - \pi_0)(1 - v)(1 - a)] T + Q_b \rho_b (1 - \pi_0)v(1 - \eta) + Q_L \rho_L (1 - \pi_0)(1 - v)(1 - a).$$

Замыкается описание математической модели заданием начальных и краевых условий, характеризующих условия горения МГС. Начальные характеристики состава ($t = 0$, $0 \leq x \leq l$) предполагаются заданными (известными):

$$\pi(x, 0) = \pi_0, \quad \eta(x, 0) = \eta_0, \quad a(x, 0) = a_0, \quad T(x, 0) = T_0, \quad p(x, 0) = p_0.$$

Исследуем процесс горения, иницируя его с торца накаливаемой стенкой ($T(0, t) = T_{ст}$), которая либо непроницаема для газа ($\left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_0 = 0$), либо открыта ($p|_0 = p_{вн}$). Противоположный торец полагаем либо теплоизолированным ($\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_l = 0$) и непроницаемым для газов ($\left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_l = 0$), либо открытым ($p|_l = p_{вн}$, $\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_l = c_r \rho_r \pi k_\Phi (p - p_{вн})(T - F)$).

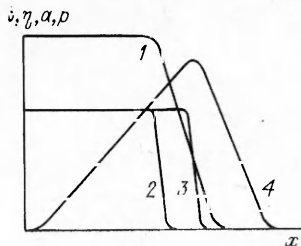
Естественно, что представленная модель составляет лишь основу реальных малогазовых составов, и для описания конкретных факторов она сравнительно просто трансформируется. Это может произойти при учете других макрокинетических закономерностей, спекания (или других фильтрационных параметров), температурной неоднородности газовой и конденсированной составляющих.

Численный эксперимент

Представленная выше одномерная модель процесса горения МГС численными методами частично проанализирована с целью изучения зависимости характеристик горения от определяющих параметров состава: массового соотношения безгазового и летучего компонентов в исходном составе, исходной пористости (степень уплотнения), местоположения источника газификации во фронте горения (определяется макро-

Рис. 1. Структура фронта горения малогазового состава.

1 — температура; 2, 3 — концентрации безгазового и летучего компонентов; 4 — давление для необтюрированного образца.



кинетическими характеристиками превращения), условия массообмена через торцы и боковую поверхность и т. д.

Основное внимание в работе уделялось установившемуся режиму горения. Вопросы зажигания, торцевые эффекты, устойчивость горения МГС также могут представлять интерес. Роль различных факторов исследовалась по их влиянию на структуру фронта. Типичная структура фронта горения МГС схематично изображена на рис. 1.

Количество газящей добавки определяется параметром $(1-\nu)$. Ее воздействие на горение и скорость перемещения фронта зависит от экзотермичности процесса газификации, места газовыделения относительно зоны реакции безгазового компонента и условий фильтрации газа, в том числе и через боковую поверхность. Общий тепловой эффект состава с ростом $(1-\nu)$ повышается при $Q_L > Q_B$ либо понижается при $Q_L < Q_B$. Чтобы судить о повышении T , необходимо сравнивать еще величины саморазогрева отдельных составляющих (Q_L/c_L с Q_B/c_B). Если газификация идет без существенных тепловых затрат, то газящая добавка выполняет роль инертного разбавителя. Все эти факторы и определяют характер изменения скорости горения с увеличением количества газящей добавки: возрастающей при значительной экзотермичности реакции (рис. 2, 1, 2) и снижающейся (рис. 2, 6) при эндотермичности реакции.

Наличие газящей добавки меняет структуру состава в процессе горения, влияя на его текущую пористость и, следовательно, параметры фильтрации газа. По мере протекания реакции газификации ($0 < a < 1$) пористость состава возрастает. Условия оттока образовавшихся газов в сторону прореагировавшей смеси облегчаются. В результате возрастает поступление относительно холодных газов в зону реакции безгазовой составляющей, снижая там температуру.

Рассмотренные зависимости 1, 2, 6 на рис. 2 соответствуют горению обтюрированного (с пренебрежимо малой фильтрацией газов через боковую поверхность) образца. Наличие радиальной фильтрации и уноса газа через боковую поверхность ощутимо сказывается на общем тепловом балансе. Действительно, если горение сопровождается газовыделением в зоне прогрева и радиальной фильтрацией, то за счет уноса газа отпадает необходимость в его прогреве до температур горения состава. Выделившееся в зоне реакции тепло распределяется на меньшую массу, повышается температура и скорость горения (ср. линии 4 и 5 на рис. 2).

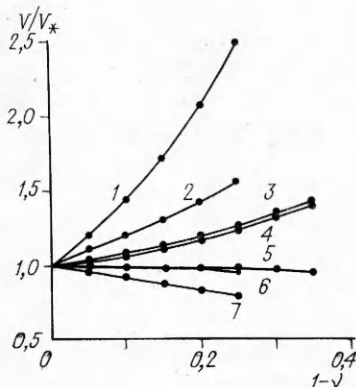


Рис. 2. Зависимость скорости горения V/V_* от количества газящей добавки $(1-\nu)$ (безразмерная температура $TF = 3$).

c_T/c_B : 1, 2, 6 — 0,33, 3 — 5, 7 — 1; c_L/c_B : 1, 2, 6, 7 — 0,5, 3 — 5 — 1; ρ_L/ρ_B : 1, 2, 6, 7 — 0,5, 3 — 5 — 1; безразмерный коэффициент фильтрации KF : 1, 2, 6, 7 — $1 \cdot 10^4$, 3 — 5 — 44,4; λ_s/λ_B : 1, 2, 6, 7 — 0,75; 3 — 5 — 1; E_L/E_B : 1, 2, 6, 7 — 2, 3 — 5 — 1; γ_B : 1, 2, 6, 7 — 0,18, 3 — 5 — 0,206; Q_L/Q_B : 1 — 1,5, 2, 5 — 0,5, 6, 7 — -0,3; β_B : 1, 2, 6, 7 — 0,161, 3 — 5 — 0,191; π_0 : 1, 2 — 7 — 0,25, 3 — 0,05; b_0 : 1, 2, 5 — 7 — 1, $44 \cdot 10^{-4}$, 3, 4 — $5,6 \cdot 10^2$.

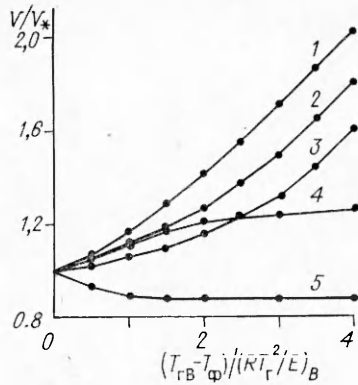


Рис. 3. Зависимость V/V_* от места газификации.

$c_{г}/c_{в}$: 1-3, 5-1, 4-0,33; $c_{л}/c_{в}$: 1-3-1, 4, 5-0,5;
 $\rho_{л}/\rho_{в}$: 1-3-1, 4, 5-0,5; KF : 1-3-44, 4, 4, 5- 10^2 ;
 $\lambda_{с}/\lambda_{в}$: 1-3-1, 4, 5-0,75; $E_{л}/E_{в}$: 1-3-1, 4, 5-2;
 $\gamma_{в}$: 1-3-0,206, 4, 5-0,18; $Q_{л}/Q_{в}$: 1, 4-1,5, 2-0,5,
 3-0,1, 5-0,3; $\beta_{в}$: 1-3-0,191, 4, 5-0,161; π_0 :
 1-4-0,25, 5-0,05; $(1-\nu)$: 1-3-0,8, 4, 5-0,75; b_0 :
 1-3- $5,6 \cdot 10^2$, 4, 5- $1,44 \cdot 10^{-4}$.

Место интенсивной газификации (в дальнейшем — место газификации) будем характеризовать относительно зоны превращения безгазовой составляющей параметром $\frac{T_{гв} - T_{ф}}{RT_{гв}^2/E_B}$, где $T_{гв}$ — адиабатическая температура горения безгазовой компоненты, а $T_{ф}$ — температура, соответствующая максимуму скорости газыделения во фронте. Величина $T_{ф}$ зависит от параметров безгазового и летучего компонентов и приближенно определяется из соотношения

$$k_B \exp(-E_B/RT_{гв}) = k_L \exp(-E_L/RT_{ф}).$$

С его помощью устанавливается зависимость относительного положения зоны газификации от макрокинетических закономерностей превращения. Зависимость скорости горения от места газификации представлена на рис. 3. Здесь, как и ранее, существенно степень экзотермичности процесса газификации. Чем больше тепловой эффект газящей составляющей (выше значение Q_L/Q_B), тем значительнее прогрев исходного состава фильтрующимися в направлении движения фронта газами. Причем этот прогрев, и следовательно, скорость горения возрастают по мере удаления места газификации от зоны реакции безгазовой составляющей (см. рис. 3, 1, 2).

Такое возрастание наблюдается и при эндотермической реакции газификации, но при наличии боковой фильтрации (рис. 3, 3). Чем раньше из зоны прогрева (дальше от зоны реакции безгазового компонента) уносятся газы, тем меньше расход тепла на их прогрев. Этот фактор сказывается и на зависимостях рис. 3, 1, 2, усиливая влияние параметра $\frac{T_{гв} - T_{ф}}{RT_{гв}^2/E_B}$. Следует заметить, что место газификации в случае пренебрежимо малой боковой фильтрации (рис. 3, 4) и интенсивность боковой фильтрации для случая газификации вблизи зоны реакции безгазового компонента (малое $\frac{T_{гв} - T_{ф}}{RT_{гв}^2/E_B}$) незначительно сказываются на основных характеристиках горения смеси (см. рис. 3, 1, 4). Возможна здесь и убывающая зависимость скорости горения от места газификации (рис. 3, 5). Снижение V/V_* обусловлено интенсивным движением образовавшихся в низкотемпературной зоне фронта и, тем самым, сравнительно более холодных газов в высокотемпературную зону реакции безгазового компонента.

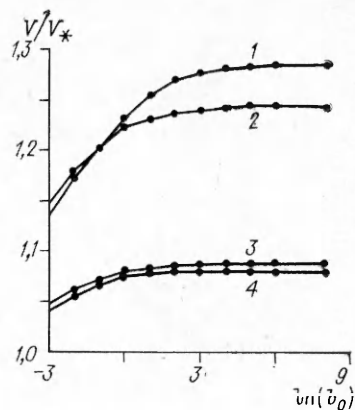
Степень герметизации в рассматриваемой задаче оценивается безразмерным параметром

$$b_c \approx \left(\frac{\gamma a}{u}\right)_B^2 \frac{2}{R_i}.$$

Здесь $\gamma_B = \frac{RT_{гв}^2 c_B}{E_B c_B}$ — безразмерный параметр; $a_B = \frac{\lambda_B}{c_B \rho_B}$ — коэффициент температуропроводности; u_B — скорость горения безгазового компонента;

Рис. 4. Зависимость V/V_* от степени герметизации.

c_T/c_B : 1, 2, 4 — 1, 3 — 0,33; $c_L/c_B = 1$; ρ_L/ρ_B : 1, 2, 3 — 1, 4 — 0,15; $KF = 44,4$; $\lambda_s/\lambda_B = 1$; $E_L/E_B = 1$; $\gamma_B = 0,206$; $TF = 3$; Q_L/Q_B : 1 — 1,5, 2, 4 — 0,1; $\beta_B = 0,191$; $\pi_0 = 0,25$; $(1 - \nu) = 0,8$.



R_i — радиус горящего образца. Увеличение b_0 означает, что отток газов через боковую поверхность образца возрастает (степень герметизации снижается). Это может иметь место, в частности, при уменьшении R_i .

Влияние степени герметизации $\ln(b_0)$ на скорость горения газящего состава представлено на рис. 4 для различных экзотермичностей процесса (1, 2), плотностей летучего и безгазового компонентов (2, 4) и теплоемкостей образующихся газов (2, 3). Для всех рассматриваемых случаев снижение величины $\ln(b_0)$ приводит к росту V/V_* , однако не беспредельно. Начиная с какого-то критического b_0 все образующиеся газы уходят через боковую поверхность горящего образца. Движение газов в продольном направлении (попутный и встречный потоки) не реализуется. Повышение давления в зоне газификации отсутствует.

Как показывает анализ рис. 4, зависимость $(V/V_*)/\ln(b_0)$ существенно определяется соотношением плотностей летучего и безгазового компонентов в общей смеси: чем больше ρ_L/ρ_s , тем существеннее эта зависимость (см. рис. 4, 2, 4). Это связано с увеличением количества выделившихся и отведенных через боковую поверхность газов, снижением оставшейся во фронте массы и распределением тепла безгазовой реакции на меньшую массу.

Влияние теплоемкости образующихся газов на рассматриваемую зависимость сложнее (см. рис. 4, 2, 3). С одной стороны, газы, фильтрующиеся к исходному составу, прогревают его и тем больше, чем больше их теплоемкость c_T/c_B . С другой — газы, уходящие через боковую поверхность, уносят тепло из фронта (и тем больше, чем больше их теплоемкость). Движущиеся от места газификации газы навстречу фронту отнимают у него тепло на свой прогрев (и тем больше, чем больше c_T/c_B). При этом часть массы газа, уходящая через боковую поверхность, не потребует тепла для дальнейшего прогрева, тем самым сохраняя тепло реакции безгазового компонента. На этом примере видна двойственность влияния разгерметизации боковой поверхности на скорость горения. Представляет интерес, что чем больше плотность летучего компонента (ср. линии 2 и 4) и теплоемкость образующихся газов (ср. 1 и 3), тем позже (при больших значениях b_0) реализуется «запределивание» кривых.

Пористость состава. Утопленный состав порошкообразных компонентов представляет собой пористую структуру, характеризующуюся исходной и текущей пористостью (π_0 и π соответственно). Величина π определяется π_0 , количеством летучего компонента и степенью ее превращения. В более общем случае она зависит от плавления, результатом чего может быть превращение открытых пор в закрытые и полная потеря пористости². Можно сказать, что π — динамическая характеристика в отличие от статической — π_0 .

² В рассматриваемой модели изменение объема и фазовые превращения типа плавления не рассматриваются.

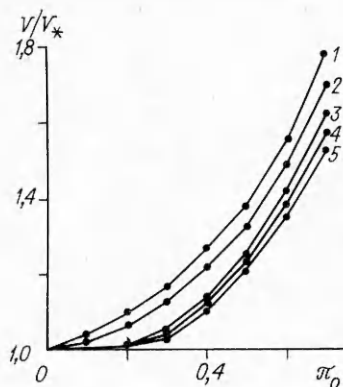


Рис. 5. Зависимость скорости горения от начальной пористости ($TF = 3$).

c_T/c_B : 1, 5 — 1, 3, 4 — 0,33; c_L/c_B : 1, 3, 5 — 1, 2, 4 — 0,5;
 ρ_L/ρ_B : 1, 3, 5 — 1, 2, 4 — 0,5; KF : 1, 3, 5 — 44, 4, 2, 4 — 10^4 ;
 λ_8/λ_B : 1, 3, 5 — 1, 2, 4 — 0,75; E_L/E_B : 1, 3, 5 — 1, 2, 4 — 2;
 γ_B : 1, 3, 5 — 0,206, 2, 4 — 0,18; Q_L/Q_B : 1, 2, 3, 5 — 0,5,
 4 — 0,3; β_B : 1, 3, 5 — 0,191, 2, 4 — 0,161; $(1 - \nu)$: 1, 3,
 5 — 0,8, 2, 4 — 0,75; b_0 : 1, 3 — $5,6 \cdot 10^2$, 2, 4, 5 — $1,44 \cdot 10^{-4}$.

О роли пористости уже говорилось при обсуждении влияния на скорость горения рассмотренных ранее параметров. Суммируя, можно сказать, что ее увеличение способствует процессам фильтрации газа и, следовательно, воздействует как на процесс теплообмена, так и на унос массы газа через боковую поверхность. Естественно, при этом меняется давление газа в пористом составе, следовательно, возможно и изменение макрокинетических параметров химического превращения (в данной модели для простоты этот фактор не учтен). Заметим, что если исходная пористость мала, то даже относительно небольшая доля летучего компонента формирует развитую пористость. И наоборот, если исходная пористость состава большая, то процесс газификации летучей добавки ее существенно не меняет.

Влияние начальной пористости на скорость горения при определенных параметрах представлено на рис. 5. Кривые 4, 2 различаются экзотермичностью процесса газификации, 1, 5 — степенью герметизации, а 1, 3 — теплоемкостью образующихся газов. Для рассматриваемых здесь случаев увеличение ρ_0 ведет к росту скорости горения. При наличии радиальной фильтрации газообразных продуктов влияние исходной пористости особенно велико. В этом случае накладываются два взаимодействующих фактора: увеличение теплопереноса к непрореагировавшему составу фильтрующимися по порам газами и радиальный унос газовой массы.

В заключение отметим, что подробный анализ предложенной многопараметрической математической модели позволяет описать и исследовать реально существующие горючие составы, имеющие значительную долю как конденсированных, так и газовых продуктов. Такой анализ имеет не только научный, но и практический интерес, позволяя выработать рекомендации для организации оптимальных условий технологических процессов. Сюда могут быть включены процессы защиты с помощью летучих добавок фронта «безгазового» горения от воздействия окружающей среды, создание фильтров с искусственной пористостью, использование самоудаляющихся энергетических добавок для горения малокалорийных конденсированных «безгазовых» составов и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филоненко А. К., Вершинников В. И. Газовыделение от примесей при безгазовом горении смесей переходных металлов с бором // Хим. физика.— 1984.— № 3.— С. 430.
2. Щербakov В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. О механизме дегазации при СВС-процессах/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черногoловка, 1984.— 13 с.
3. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Болдырев В. В. Горение смеси молибдена и бора в присутствии активных добавок // ФГВ.— 1977.— 13, № 3.— С. 342.
4. Скобельцов В. П., Сеплярский Б. С., Лазутин И. А. и др. Закономерности фильтрационного горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе карбонитрида титана // Первый Всесоюз. симп. по макроскопической кинетике и химической газодинамике: Тез. докл.— Черногoловка, 1984.— С. 102.— Т. 11, Ч. I.
5. Nakahara, Sedzi, Hikida Puesi // J. Industrial Explosive Soc. Jap.— 1959.— 20, N 5.— P. 38.

6. Nakahara, Sedzi, Hikida Pucsi. // Ibid.— 1960.— 21, N 2.— P. 8.
7. Nakahara, Sedzi, Hikida Pucsi. // Ibid.— 1961.— 22, N 5.
8. Мержанов А. Г. Теория базгазового горения/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черно-голова, 1973.— 23 с.
9. 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.
10. Зельдович Я. Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ.— 1942.— 12, вып. 11—12.— С. 498.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 28/VIII 1990

УДК 536.4 + 541.12; 542.9 + 66.091

Е. Г. Климчук, К. Г. Газарян, А. Г. Мержанов

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Для изучения закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в органических системах впервые применен метод ЭПР. Измерен температурный профиль фронта реакции в эквимольной смеси хинолинол — хлорамин, определено распределение радикальных частиц в горящем и закаленном образце. Приведенные данные указывают на возможность изучения динамики радикалов в автоволновых реакциях, установления парамагнитных характеристик СВС-продуктов, определения связи между макропараметрами процесса и происходящими при этом элементарными химическими актами.

Для теории и практики известного способа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) особый интерес представляют данные о процессах, происходящих в волне химического превращения [1]. Трудности в их получении обусловлены прежде всего высокими температурами (~ 2000 К) и скоростями ($\sim 10^{-2}$ м/с) горения неорганических смесей, существенно усложняющими технику эксперимента и ограничивающими круг применяемых методик. Поэтому большое значение имеют разработка систем, реагирующих при низких температурах, и привлечение новых методов исследования СВС [2, 3].

В связи с этим обращают на себя внимание недавно обнаруженные самораспространяющиеся процессы в твердофазных органических системах [4—6], отличающиеся низкими температурами (~ 400 К) и скоростями горения ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ м/с). Их применение позволило впервые для изучения СВС привлечь метод ЭПР, не используемый ранее как вследствие указанных причин, так и полного поглощения СВЧ-излучения металлсодержащими образцами в резонаторе прибора.

Цель настоящей работы — исследование превращения радикальных частиц в волне СВС с помощью ЭПР-спектроскопии. Подготовка исходных веществ, реакционной смеси, образца, измерение скорости горения и температуры во фронте органического синтеза проводились по традиционной термопарной методике [1, 6].

Схема измерительной ячейки ЭПР приведена на рис. 1. Образец — цилиндр диаметром 9—10 мм и высотой 7—10 см готовился прессованием при давлении $p = 10^5$ кг/м² смеси порошков с размерами частиц $< 0,2$ мм. Он помещался в тонкостенную кварцевую трубку, которую пропускали через резонатор спектрометра. Иницирование осуществляли на воздухе опусканием на верхушку смеси медного цилиндра диаметром 9—10 мм, нагретого печкой до ~ 400 К. Контроль положения фронта в резонаторе и измерение температурного профиля проводили хромель-алюмелевой термопарой, введенной в торец образца снизу.

Для регистрации спектров ЭПР использовали прибор E-104A (Varian) с рабочей частотой ~ 9 ГГц. Кинетику изменения амплитуды