

К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ПРОДУКТАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ю. М. Максимов, В. К. Смоляков, Е. А. Некрасов

(Томск)

В настоящее время становится актуальной задача определения качественных особенностей горения многокомпонентных систем с твердофазными продуктами реакции. Взаимодействие в таких системах, так же как и в бинарных, может описываться на основе представлений диффузии [1—5]. По сравнению с бинарными процессы диффузии при наличии трех и более компонентов обладают рядом специфических особенностей. К ним относятся перенос одного компонента в поле градиента другого («перекрестный эффект»), зависимость концентраций реагентов на межфазных границах от коэффициентов диффузии, образование двухфазных областей в диффузионной зоне и некоторые другие. На сегодняшний день корректная постановка диффузионных задач возможна для трех компонентов в самых простых случаях [3]. Поэтому развитие качественной теории горения рассматриваемых систем естественно начать с анализа простейших задач, желательно имеющих хорошо изученные аналоги в бинарных системах. Таковыми являются задачи об образовании в волне горения однофазного слоя продукта или твердого раствора.

Постановка задачи

Исходная смесь моделируется совокупностью плоских ячеек, состоящих из упорядоченных слоев реагирующих веществ (рис. 1) [6]. Реагентами могут быть чистые вещества А, В, С, их сплавы и соединения. Размер ячейки задается составом исходной смеси для конденсированных компонентов либо определяется средним размером частиц тугоплавкого реагента, когда один или два других газообразные. Полагая в соответствии с [6] исходную смесь гомогенной в тепловом отношении, запишем для нее уравнение теплопроводности

$$a \frac{d^2 T}{dx^2} - u \frac{dT}{dx} + \frac{\Phi}{c_V R_0} = 0,$$

$$x = 0: T = T_*, \quad \frac{dT}{dx} = \frac{u}{a} (T_* - T_0),$$

$$x = \infty: T = T_\infty,$$
(4)

где функция тепловыделения Φ определяется по методу [7] посредством совместного решения (1) и соответствующей диффузионной задачи для отдельной ячейки. Здесь T_0 , T , T_∞ — начальная, текущая и конечная температуры в волне горения; T_* — температура «начала» реакции; a — температуропроводность; c_V — теплоемкость; $1/R_0$ — число ячеек в единице объема; x — координата; u — скорость горения.

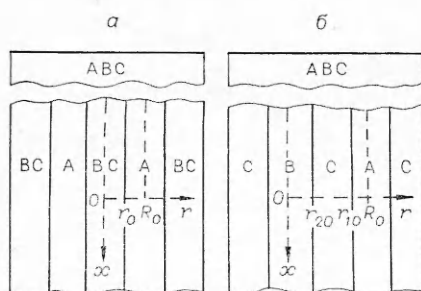


Рис. 1. Модель среды.
а) смесь А + ВС; б) смесь А + С + В.

Диффузионное взаимодействие в системе А — В — С с образованием однофазного продукта отвечает показанным на рис. 2 диаграммам состояния, представляющим собой элементы диаграмм переходных металлов (М) с неметаллами (N): $M_1 - M_2 - N$, $M - N_1 - N_2$. Области продуктов на рисунке заштрихованы. Линии границ ab и cd для простоты полагаются параллельными одной из сторон треугольника. Тогда концентрация одного элемента и сумма кон-

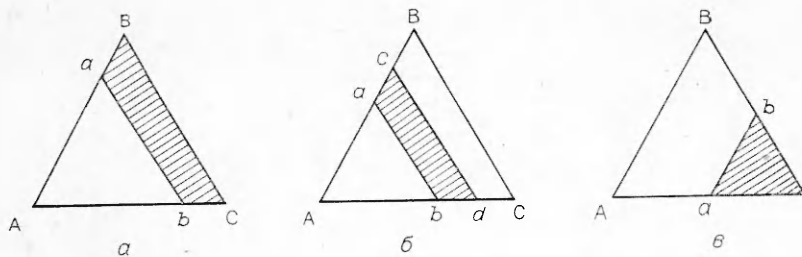


Рис. 2. Фазовые диаграммы.

центраций двух других на данных линиях (в начале и в конце диффузионного пути) остаются постоянными в течение всего времени взаимодействия¹. Остальные участки концентрационных треугольников считаются трехфазными, через которые диффузионный путь не может проходить в силу правила фаз Гиббса. При описании диффузии будем пренебрегать зависимостью коэффициентов диффузии D_{ij} от концентрации и возможностью изменения с температурой вида изотермических сечений используемых фазовых диаграмм. В этом приближении процесс диффузии в относительных массовых концентрациях c_A, c_B компонентов А, В описывается уравнениями

$$\begin{aligned} u \frac{\partial c_A}{\partial x} &= D_{11}(T) \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + D_{12}(T) \frac{\partial^2 c_B}{\partial r^2}, \\ u \frac{\partial c_B}{\partial x} &= D_{21}(T) \frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2} + D_{22}(T) \frac{\partial^2 c_B}{\partial r^2}, \end{aligned} \quad (2)$$

с положительно определенной матрицей коэффициентов [4—5]. В (2) учтено, что взаимодействие между слоями компонентов в ячейке идет главным образом в направлении $r \perp x$ ($r \ll x$) ввиду малости времени тепловой релаксации в ячейке R_0^2/a по сравнению с характерным временем тепловыделения $R_0^2/\max(D_{ij})$ [6, 8]. Концентрация третьего элемента определяется соотношением $c_A + c_B + c_C = 1$, ρ_A, ρ_B, ρ_C — плотности компонентов. Температурная зависимость диагональных (D_{11}, D_{22}) и перекрестных (D_{12}, D_{21}) коэффициентов диффузии имеет экспоненциальный характер с попарно одинаковыми энергиями активации [1]:

$$\begin{aligned} D_{11} &= D_{11}^0 \exp(-E_1/RT), \\ D_{12} &= D_{12}^0 \exp(-E_1/RT), \\ D_{21} &= D_{21}^0 \exp(-E_2/RT), \\ D_{22} &= D_{22}^0 \exp(-E_2/RT). \end{aligned}$$

Вид начальных и граничных условий для (2) определяется фазовой диаграммой и составом исходной смеси. Для их иллюстрации рассмотрим типичные распределения элементов в диффузионной зоне.

1. Насыщение сплава ВС газообразным реагентом А в соответствии с диаграммой состоя-

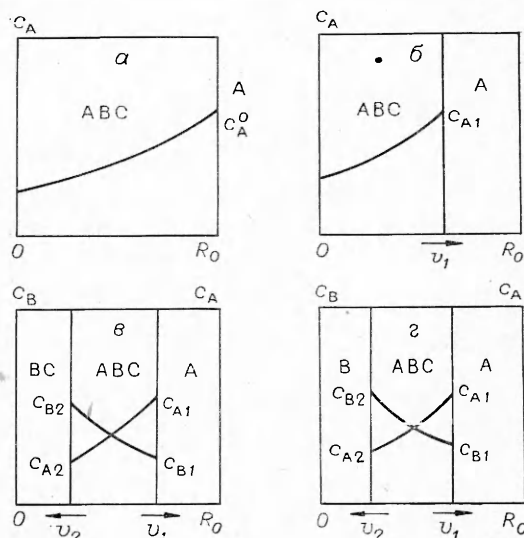


Рис. 3. Схематическое распределение элементов в ячейках.

¹ При невыполнении указанного условия граничные концентрации связаны аналитическими зависимостями $c_A = f(c_B)$, которые можно получить из фазовой диаграммы, аппроксимируя ее линии подходящими функциями.

ния, изображенной на рис. 2, а, приводит к образованию твердого раствора по всему объему частицы (рис. 3, а). Начальные условия: $x = 0$, $c_A = 0$, $c_B = c_B^0$, $0 \leq r \leq R_0$. В центре частицы — условия симметрии $x > 0$, $r = 0$: $J_A = D_{11} \nabla c_A + D_{12} \nabla c_B = 0$, $J_B = D_{21} \nabla c_A + D_{22} \nabla c_B = 0$, $\nabla = \partial / \partial r$, откуда в силу $D_{11} D_{22} - D_{12} D_{21} > 0$ следует $\nabla c_A(0, x) = \nabla c_B(0, x) = 0$. (Здесь J — поток соответствующего элемента.) На поверхности частицы заданы равновесная концентрация диффундирующего компонента и равенство нулю потока компонента В исходного сплава

$$x > 0, r = R_0: c_A = c_A^0, J_B(R_0, x) = 0.$$

2. Особенность насыщения сплава ВС твердым реагентом А (см. рис. 3, б) в области раствора заключается в наличии подвижной межфазной границы. Дополнительные условия для уравнений (2) имеют вид

$$x = 0: c_A = \begin{cases} 0, & r < r_0, \\ 1, & r_0 \leq r \leq R_0, \end{cases} \quad c_B = \begin{cases} c_B^0, & r < r_0, \\ 0, & r_0 \leq r \leq R_0, \end{cases} \quad r_0 = c_A^0 R_0, r_1 = r_0,$$

$$x > 0, r = 0: \nabla c_A(0, x) = \nabla c_B(0, x) = 0,$$

$$r = r_1: c_A = c_{A1}, u(1 - c_{A1}) \frac{dr_1}{dx} = J_A(r_1, x), -uc_{B1} \frac{dr_1}{dx} = J_B(r_2, x).$$

Здесь и далее концентрации компонентов на межфазных границах помечены соответствующими индексами: c_A^0, c_B^0 — количество элементов в исходной смеси; r_0 — начальное положение межфазной границы. Дифференциальные соотношения при $r = r_1$ задают положение границы и значение концентрации c_{B1} в процессе взаимодействия. Величина c_{A1} определяется фазовой диаграммой.

3. В том случае, когда диаграмма состояния системы имеет вид, показанный на рис. 2, б, взаимодействие компонентов А + ВС приводит к образованию слоя продукта (см. рис. 3, в). Концентрация элемента А на межфазных границах постоянна и равна c_{A1}, c_{A2} . Начальное распределение элементов и условия на поверхности r_1 такие, как в предыдущей задаче. На границе r_2 имеются условия

$$x > 0: c_A = c_{A2}, uc_{A2} \frac{dr_2}{dx} = -J_A(r_2, x), u(c_{B2} - c_B^0) \frac{dr_2}{dx} = J_B(r_2, x).$$

Функция тепловыделения во всех трех случаях

$$\Phi = Q_{A \text{ or } A} u \frac{d}{dx} \int_{y_1}^{y_2} c_A(r, x) dr \quad (y_1 = 0(1, 2), r_2(3); y_2 = R_0(1), r_1(2, 3))$$

определяется изменением количества растворенного компонента с тепловым эффектом, рассчитанным на его единицу массы. Цифры в скобках у пределов интегрирования отвечают номеру задачи.

4. Реакция в механической смеси компонентов А + С + В \rightarrow АСВ (см. рис. 3, г) с образованием слоя новой фазы отвечает диаграмме состояния на рис. 2, в. Сумма концентраций диффундирующих элементов на межфазных границах постоянна в течение всего процесса и равна их суммарному предельно допустимому содержанию в продукте $c_A + c_B = -c_0 < 1$. Начальное распределение компонентов, граничные условия и функция тепловыделения имеют вид

$$x = 0: c_A = \begin{cases} 1, & 0 \leq r \leq r_{10}, \\ 0, & r_{10} < r \leq R_0, \end{cases} \quad c_S = \begin{cases} 0, & 0 \leq r < r_{10} \\ 1, & r_{10} \leq r \leq r_{20}, \\ 0, & r_{20} < r \leq R_0, \end{cases} \quad c_B = \begin{cases} 0, & 0 \leq r < r_{20}, \\ 1, & r_{20} \leq r \leq R_0, \end{cases}$$

$$c_A^0 = \frac{r_{10}}{R_0}, \quad c_S^0 = \frac{(r_{20} - r_{10})}{R_0}, \quad c_B^0 = \frac{(R_0 - r_{20})}{R_0},$$

$$x > 0, r = r_1: c_{A1} + c_{B1} = c_0, \quad u c_{B1} \frac{dr_1}{dx} = -J_B(r_1, x),$$

$$u(1 - c_{A1}) \frac{dr_1}{dx} = J_A(r_1, x),$$

$$r = r_2: c_{A2} + c_{B2} = c_0, \quad u(1 - c_{B2}) \frac{dr_2}{dx} = J_B(r_2, x),$$

$$u c_{A2} \frac{dr_2}{dx} = -J_A(r_2, x),$$

$$\Phi = u \frac{d}{dx} \int_{r_1}^{r_2} [Q_{A0} \rho_A c_A(r, x) + Q_{B0} \rho_B c_B(r, x)] dr,$$

где Q_r — теплота растворения компонента В.

После слияния какой-либо из поверхностей r_i ($i = 1, 2$) с границами ячейки условия на этих поверхностях заменялись равенством $J_A = J_B = 0$. Окончание взаимодействия происходит по достижении предельного содержания диффундирующих компонентов в объеме продукта W , которое определяется выражениями $c_A^0 = 1/W \int c_A dr$, $c_B^0 = 1/W \int (c_A + c_B) dr$

для случаев насыщения одним и двумя элементами. Дальнейшее перераспределение компонентов в продукте не приводит к выделению тепла. Оставшаяся доля исходных веществ выступает в роли инертной добавки.

Сформулированные задачи не учитывают стефановский поток, связанный с наличием движущихся поверхностей раздела фаз. Для его учета необходимо совместное рассмотрение уравнений неразрывности и диффузии

$$u \frac{\partial \rho}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial r} (\rho V),$$

$$u \frac{\partial}{\partial x} (\rho c_A) = \frac{\partial}{\partial r} [\rho (J_A - c_A V)],$$

$$u \frac{\partial}{\partial x} (\rho c_B) = \frac{\partial}{\partial r} [\rho (J_B - c_B V)]$$

(V — скорость; ρ — плотность продукта) с соответствующими начальными и граничными условиями. В предположении постоянства объема реагирующей системы учет стефановского потока приводит к эффективным концентрациям c и коэффициентам диффузии D_{ij} , в которых вид рассматриваемых диффузионных задач остается неизменным. Опуская промежуточные выкладки, выпишем окончательные формулы для эффективных величин:

к задаче 1

$$\bar{c}_A = c_A / (1 - c_A), \quad \bar{c}_B = c_B / (1 - c_A), \quad \bar{D}_{11} = D_{11}, \quad \bar{D}_{12} = D_{12}(1 + \bar{c}_A), \\ \bar{D}_{21} = (D_{21} + \bar{c}_B D_{11}) / (1 + \bar{c}_A), \quad \bar{D}_{22} = D_{22} + D_{12} \bar{c}_B;$$

к задачам 2, 3

$$\bar{c}_A = c_A(1 + \delta) / (1 + \delta c_A), \quad \bar{c}_B = c_B(1 + \delta) / (1 + \delta c_A), \quad \bar{D}_{11} = D_{11}, \\ \bar{D}_{12} = D_{12}(1 + \delta - \delta \bar{c}_A) / (1 + \delta), \quad \bar{D}_{21} = [D_{21}(1 + \delta) - D_{11} \delta \bar{c}_B] / (1 + \delta - \delta \bar{c}_A), \\ \bar{D}_{22} = D_{22} - \delta \bar{c}_B / (1 + \delta);$$

к задаче 4

$$\bar{c}_A = c_A / (\alpha_1 c_B + \beta_1 c_A + 1), \quad \bar{c}_B = c_B / (\alpha_1 c_B + \beta_1 c_A + 1), \\ \bar{D}_{11} = D_{11} - D_{12} \bar{c}_A \alpha_1 / (1 - \bar{c}_A \beta_1), \quad \bar{D}_{12} = [D_{12}(1 - \bar{c}_A \beta_1) - D_{22} \bar{c}_A \alpha_1] / (1 - \bar{c}_B \alpha_1), \\ \bar{D}_{21} = [D_{21}(1 - \bar{c}_B \alpha_1) - D_{11} \beta_1 \bar{c}_B] / (1 - \bar{c}_A \beta_1), \quad \bar{D}_{22} = D_{22} - D_{12} \bar{c}_B \beta_1 / (1 - \bar{c}_B \alpha_1),$$

где $\alpha_1 = (\rho_C - \rho_B) / \rho_B$; $\beta_1 = (\rho_C - \rho_A) / \rho_A$; $\delta = (\rho_{BC} - \rho_A) / \rho_A$; ρ_{BC} — плотность

сплава ВС. В отличие от бинарных систем [9, 10] коэффициенты D_{ij} зависят от концентрации. При этом матрица эффективных коэффициентов остается положительной.

Все задачи решались численно на ЭВМ в безразмерных переменных $\Theta = E_1(T - T_*)/RT_*^2$, $\xi = xu/a$, $p = d\Theta/d\xi$, $u^2 = \omega^2 a D_{11}(T_*)/R_0^2$, $z = r/R_0$. Основные параметры варьировались в пределах $\Theta_0 = -10 \div -5$, $\beta = RT_*/E_1 = 0,03$, $\gamma = c_v RT_*^2/E_1 Q_A = 0,02 \div 0,04$, $d_1 = D_{12}(T_*)/D_{11}(T_*) = 0 \div 1$, $d_2 = D_{21}(T_*)/D_{11}(T_*) = 0 \div 1$, $d_3 = D_{22}(T_*)/D_{11}(T_*) = 0 \div 10^5$, $\varepsilon = E_2/E_1 = 0 \div 5$, $q = Q_B/Q_A = 0 \div 2$.

Результаты расчетов

Взаимодействие сплава ВС с газом А. На рис. 4 показаны профили концентрации элементов в точке максимума скорости тепловыделения. Отчетливо видна широко распространенная в изотермической диффузии [4, 5] инверсия распределения компонента В при смене знака перекрестных коэффициентов: для положительных d_1 , d_2 компонент В «оттесняется» в центр частицы, а в случае отрицательных он «вытягивается» к ее поверхности. Обогащение периферийных слоев элементом В одновременно вызывает их разбавление растворяющимся веществом, увеличивая в итоге его поток в частицу и, следовательно, скорость тепловыделения. Последнее объясняет более высокий уровень скоростей горения системы с отрицательными коэффициентами d_1 , d_2 на рис. 5, а по сравнению с бинарной А — С, где фронт распространяется со скоростью $\omega_* = 25$. Концентрация c_B^* на рис. 5 представляет собой количество компонента В в бинарном сплаве ВС. В случае $d_1, d_2 > 0$ реализуется обратный эффект: поверхность не слон, обогащаясь растворенным элементом, затрудняет диффузию новых порций вещества в частицу, это приводит к понижению скорости горения. Штриховыми линиями на рис. 5 показано влияние стефановского потока.

Кинетика растворения газа в сплаве описывается степенным законом

$$\varphi(\eta) \sim (1 - \eta)^n, \quad \eta = \frac{1}{c_0} \int_0^{R_0} c_A(r, x) dr,$$

показатель которого в точке максимума тепловыделения изменяется в пределах $1 \leq n \leq 2$. На завершающих этапах реакции $n \rightarrow 1$, что соответствует регулярному режиму диффузии в бинарной системе [11]. Отсюда становится понятным небольшое отличие в скоростях горения бинарной и тройной систем на рис. 5. Энергия активации горения равна энергии активации диффузии газообразного компонента.

Растворение конденсированного компонента характеризуется закономерностями, аналогичными насыщению газом. Инверсия распределения элементов реализуется примерно при тех же значениях параметров. Сравнение скоростей горения при насыщении газообразным и конденсированным компонентами показывает (см. рис. 5, а) усиление зависимости $u(c_B^*)$ для твердого элемента при отрицательных d_1, d_2 и ее ослабление, когда $d_1, d_2 > 0$. Для двойной системы А — С $\omega_* = 25,9$. Наличие по-

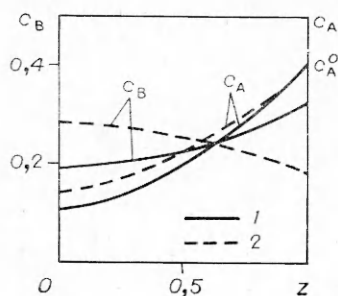


Рис. 4. Распределение концентраций элементов А и В в ячейке, соответствующее максимуму скорости тепловыделения, для $\varepsilon = 1$, $d_1 = \pm 0,7$, $d_2 = \pm 0,3$, $d_3 = 1$, $\Theta_0 = -10$, $\gamma = 0,02$, $c_A^0 = 0,4$, $c_B^0 = 0,3$.

1 — $d_1, d_2 > 0$; 2 — $d_1, d_2 < 0$.

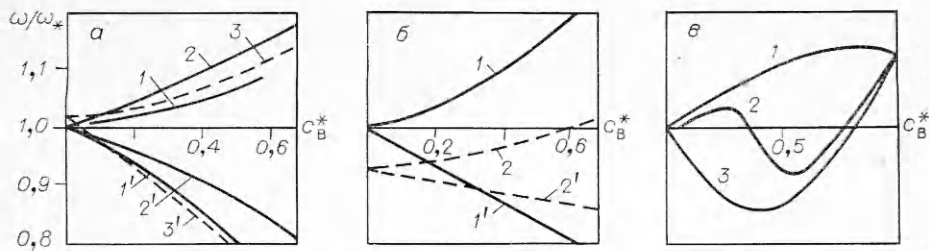


Рис. 5. Зависимости скорости горения от состава сплава для $\varepsilon = 1$, $d_1 = \pm 0,7$, $d_2 = \pm 0,3$, $d_3 = 1$, $\Theta_0 = -10$, $\gamma = 0,02$.

$1-3 - d_1, d_2 < 0$; $1'-3' - d_1, d_2 > 0$. а) $c_A^0 = c_{A1} = 0,4$; б) $c_A^0 = c_{A1} = 0,4$, $c_{A2} = 0,3$, $\delta = 1$.

движной границы приводит к увеличению торможения скорости тепловыделения с глубиной превращения, особенно для отрицательных перекрестных коэффициентов. В итоге происходит расширение зоны реакции и смещение максимума тепловыделения в область меньших температур по сравнению со случаем насыщения газом. Кинетика взаимодействия при $\eta \geq 0,5$ следует закону $\varphi(\eta) \sim (1 - \eta) \exp(-\alpha\eta)$, $\alpha = 1 - 2$, в котором появление экспоненты, как и в бинарной системе [12], обусловлено зависимостью масштаба диффузии от глубины растворения.

Взаимодействие через слой продукта. Наличие двух подвижных границ исключает возможность немонотонного (с минимумом или максимумом) распределения элементов, имеющего место при образовании растворов. Профили концентраций в слое имеют вид прямых линий, свидетельствующих о квазистационарности процесса диффузии. Кинетика взаимодействия, когда оба компонента (А и ВС) не израсходованы, описывается параболическим законом $\varphi(\eta) \sim 1/\eta$, который аналогично случаю бинарной системы [6] является результатом автомодельности процесса диффузии в рассматриваемой задаче. Энергия активации горения соответствует большей из величин E_1, E_2 . Зависимость скорости горения от состава сплава c_B^* имеет такой же вид, как при образовании растворов, и представлена на рис. 5, б, где для бинарной системы А — С $\omega_* = 20,3$.

Анализ всех трех задач на предельный переход $c_B^* \rightarrow 1$ показывает, что отношение ω/ω_* стремится к значению, отвечающему двойной системе А — В с эффективным коэффициентом переноса $D_{эф} = D_{11} - D_{12}$ при условии $D_{21} = D_{22}$. В действительности взаимодействие в системе А — В определяется только одним коэффициентом взаимной диффузии D_{AB} и не должно зависеть от параметров тройной системы. Причина появления $D_{эф}$ в пренебрежении зависимостями $D_{ij} = f(c_A, c_B)$, вид которых неизвестен. Поэтому результаты рис. 5а, б, по-видимому, справедливы в области $c_B^* \leq 0,5$, и для полноты картины на рис. 5, в показаны возможные качественные зависимости $u(c_B^*)$, из которых кривые 1, 3 наблюдались авторами [13] при изучении горения в системе Ti — В — С. Кривая 2 с минимумом и максимумом приведена для случая смены знака перекрестных коэффициентов в ходе реакции. Положение точки слияния кривых $u(c_B^*)$ отвечает возможному соотношению между скоростями горения бинарных систем.

Сравнение структур волн горения в рассматриваемых задачах показывает, что при взаимодействии через слой продукта зона реакции, распространяясь с наименьшей скоростью, более всего локализована вблизи максимальной температуры.

Горение смесей. Образование продукта происходит по двум параллельным путям в результате одновременной диффузии двух элементов в третий. Вклад от каждой реакции в общий разогрев пропорционален ее тепловому эффекту и количеству растворенного элемента к моменту окончания взаимодействия. Согласно [14], наличие конкурирующих путей протекания реакции, в данном случае реакции насыщения элемента С, может приводить к неединственности стационарного режима горения кинетической природы.

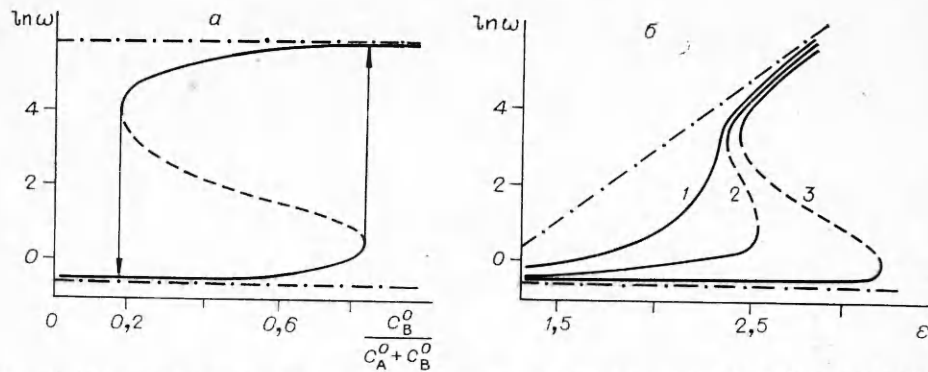


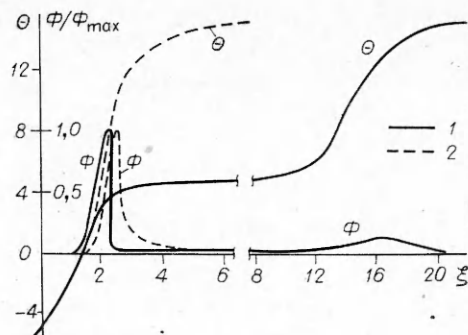
Рис. 6. Зависимости скорости горения от соотношения элементов А и В в смеси (а) и энергий активации (б) в области неединственности при $\gamma = 0,0133$, $q = 2$, $c_0 = 0,4$, $\Theta_0 = -10$, $d_2 = 0$, $d_3 = 0,2 \cdot 10^{-3}$.

а) $\varepsilon = 2,7$, $d_1 = 0$; б) $c_A^0 = c_B^0 = 0,4$. d_1 : 1 — 0,7, 2 — 0,3, 3 — 0.

Пример такой неединственности в рассматриваемой задаче показан на рис. 6, где представлены зависимости скорости горения от состава смеси и соотношения между параметрами диффузии. Область неединственности по составу (рис. 6, а) приходится на значения, при которых количество исходных компонентов (А, В) в смеси больше предельного c_0 , задаваемого диаграммой состояния. Для составов $c_A^0 + c_B^0 \leq c_0$ оба компонента независимо от их скорости диффузии могут полностью соединиться с третьим и выделить всю запасенную в них энергию. Другими словами, в этом случае всегда существует первый интеграл уравнения (1), определяющий единственным образом конечную температуру во фронте. Влияние диффузионных параметров на область неединственности показано на рис. 6, б. При прочих равных условиях область неединственности расширяется в случае положительности первого перекрестного коэффициента. При нулевых значениях d_1 , d_2 (рис. 6, б, линия 3) взаимное влияние концентрационных полей друг на друга проявляется только посредством зависимости граничной концентрации одного элемента от соответствующей концентрации другого. Последнее наряду с «перекрестным эффектом» означает взаимодействие параллельных стадий в ходе реакции и является характерной особенностью рассматриваемых гетерогенных систем. Асимптоты на рис. 6 отвечают скоростям распространения высоко- и низкотемпературного режимов горения двойных систем А — С и В — С.

Распределение тепловыделения в волне горения смеси может соответствовать как узким, так и широким по температуре зонам реакции в зависимости от степени торможения. Примеры волн с широкими зонами показаны на рис. 7. Природа сильного кинетического торможения обусловлена падением растворимости каждого элемента на соответствующей границе от предельного значения на начальных этапах реакции до некоторого конечного, которое может оказаться значительно меньше c_0 . Двухстадийная структура температурного профиля обусловлена недостатком быстродиффундирующего компонента в смеси. Для $d_3 \ll 1$ таким компонентом является элемент А, реакция насыщения которым в терминах теории стадийного горения [15] протекает в режиме отрыва с температурой на плато, равной ее температуре горения $\Theta_1 = \Theta_0 + c_A^0/\gamma$. Оставшаяся часть вещества С через некоторое время донасыщается элементом В. Значительное расстояние между зонами реакции на рис. 7 позволяет рассматривать завершающую стадию при достаточном тепловом эффекте как второй фронт горения. При переходе к обратным соотношениям между скоростями диффузии и количествами исходных компонентов зоны обеих реакций вначале сливаются (см. рис. 7), а затем вновь расходятся с изменением своего расположения в новом стадийном фронте на противоположное. Подобная ситуация реализуется и в случае независимых реакций [16].

Рис. 7. Структуры волн горения смесей при $\rho_B/\rho_A = 1$, $c_0 = 0,4$, $q = 2$, $\gamma = 0,02$, $c_A^0 = 0,3$, $c_B^0 = 0,1$, $d_1 = d_2 = 0$, $\varepsilon = 1$, $\Theta_0 = -10$.
 $1-d_3=10^{-3}$; $2-d_3=1$.



В заключение приведем некоторые общие выводы, следующие из анализа рассмотренных частных задач. Вначале отметим существенное влияние «перекрестного эффекта», приводящего к инверсии распределения исходных элементов. На опыте такое распределение может быть осуществлено путем изменения состава сплава [4]. Действие данного эффекта может приводить к образованию в зоне горения участков, перенасыщенных каким-либо компонентом, и в результате — к возникновению фаз, состав которых не отвечает расчетному.

Обращает на себя внимание возможность качественного различия в закономерностях горения сплавов и смесей одинакового состава. То, что результаты получены для различных диаграмм состояния (т. е. фактически для различных систем), не принципиально на рассматриваемом качественном уровне. Сильное торможение и неединственность могут наблюдаться во всех рассмотренных системах, поскольку остается главная особенность смесей: наличие конкурирующих путей протекания реакции. Экзотермичность обеих стадий не обязательна. Как следует из [14], кинетическая неединственность возможна и в случае, когда одна из реакций термонеutralна или эндотермична.

Режим отрыва при горении смесей более вероятен, когда по крайней мере два компонента являются конденсированными. Для реализации указанного режима при насыщении твердого компонента смесью газов (например, газов А и В на рис. 2, в) необходимы отсутствие фильтрационных затруднений и недостаток по быстродиффундирующему реагенту во всем объеме системы. Возможность неединственности в гибридных смесях также остается.

Поступила в редакцию 9/VI 1983,
 после доработки — 26/XII 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Мокров, П. Н. Захаров.— В кн.: Научные основы материаловедения. М., 1981.
2. К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, А. Н. Чадов.— В кн.: Диффузионные процессы в металлах. Тула, 1980.
3. Б. А. Карташкин, К. П. Гуров и др. ФХОМ, 1981, 4.
4. Г. В. Щербединский, В. И. Шайдуров. Докл. АН СССР, 1968, 181, 5.
5. В. Т. Борисов, В. М. Голиков и др.— В кн.: Защитные покрытия на металлах. Киев, 1968.
6. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1974, 10, 3.
7. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. Докл. АН СССР, 1980, 255, 3.
8. А. П. Алдушин, Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов. Изв. АН СССР, Металлы, 1977, 2.
9. А. Б. Арутюнян, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
10. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян, К. Г. Шкадинский.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
11. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 3.
12. Е. А. Некрасов. Изв. АН СССР. Металлы, 1980, 6.
13. А. Г. Аюбян, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 3.
14. Б. И. Хайкин, С. И. Худяев. Докл. АН СССР, 1979, 245, 1.
15. Б. И. Хайкин, А. К. Филоненко, С. И. Худяев. ФГВ, 1968, 4, 4.
16. В. А. Вольперт, Б. И. Хайкин, С. И. Худяев.— В кн.: Проблемы технологического горения. Черноголовка, 1981.