

5. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 288 с.
6. Петров Ю.И. Физика малых частиц. — М.: Наука, 1982. — 359 с.
7. Яворовский Н.А., Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Явление теплового взрыва в ультрадисперсных порошках чистых металлов // Тез. докл. I Всесоюз. симп. по макрокинетике и химической газодинамике. — Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1984. — Т. 1, ч. 1. — С. 55—56.
8. Иванов Г.В., Иванов В.Г. и др. Возникновение тепловых волн релаксации метастабильного состояния в дисперсных металлических средах // Там же. — С. 47.
9. Иванов В.Г., Иванов Г.В., Лапин П.В. Термографическое исследование процессов самовоспламенения двойных смесей серы с окислителями // ФГВ. — 1980. — 16, № 2. — С.129—132.
10. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Сб. Проблемы горения в химической технологии и металлургии. — Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1975. — С. 174—187.
11. Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ФГВ. — 1978. — 14, № 5. — С. 79—85.
12. Мержанов А.Г. Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР. — 1977. — 233, № 6. — С. 1130—1133.
13. Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. К вопросу о механизме безгазового горения // ФГВ. — 1976. — 12, № 5. — С. 703—709.
14. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. — М.; Л.: Химия, 1966. — 536 с.
15. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. — М.: Металлургия, 1972.

634055, г. Томск,
Институт химии нефти СО РАН

Поступила в редакцию 14/1 1994

УДК 536.46:546

И.М. Котин

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ВОЛНУ СВЧ

Предложена модель гетерогенной среды, позволяющая учесть воздействие постоянного электрического поля (ПЭП) на волну горения в конденсированной фазе. Показано, что влияние ПЭП на температуру горения носит пороговый характер: при величине ПЭП, меньшей порогового значения, температура горения неизменна, после превышения порогового значения температура горения уменьшается с ростом ПЭП. Скорость горения с повышением ПЭП снижается, что связано с замедлением реакционной диффузии в волне горения. При переходе через пороговое значение ПЭП скорость горения в зависимости от величины ПЭП имеет излом, что обусловлено дополнительным замедлением реакционной диффузии из-за снижения температуры горения.

Различные внешние воздействия и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (магнитное поле [1], ультразвуковые колебания [2], массовые силы [3] и т.д.) влияют на характеристики синтезирующих материалов и параметры волны СВЧ.

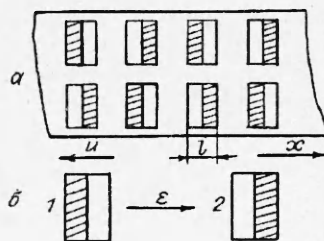
В настоящей работе рассматривается влияние постоянного электрического поля на параметры волны СВЧ. Поскольку ПЭП при его бесконтактном введении не сможет проникнуть в проводящие (металлические) частицы, входящие в исходную смесь для СВЧ, предлагается вводить ПЭП с помощью пропускания постоянного тока через образец. В процессах СВЧ реакции между конденсированными компонентами идут в основном по механизму реакционной диффузии, поэтому необходимо учесть влияние ПЭП на процесс диффузии.

В [4] экспериментально исследовано влияние постоянного электрического тока, проходящего через диффузионную пару, на процесс диффузии в ней. Показано, что ПЭП меняет соотношение толщин растущих в диффузионной зоне фаз, а также скорость роста этих фаз. Воздействие ПЭП различного направления не одинаково.

© И.М. Котин, 1994.

Модель гетерогенной среды (а) и ориентации диффузионных пар (б).

1 — положительная ориентация; 2 — отрицательная.



В работе [5] теоретически рассмотрено влияние ПЭП на кинетику роста промежуточных соединений в диффузионной паре. Показано, что в случае только одной промежуточной фазы изменение толщины слоя Δx этой фазы со временем t в присутствии ПЭП определяется уравнением

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{\tilde{a}}{\Delta x} \pm |b|, \quad (1)$$

где $\tilde{a} = (1 - \Delta c)D\Delta c / (1 - c'')c'$; D — коэффициент взаимной диффузии; $c'(c'')$ — левая (правая) по концентрации граница промежуточной фазы; $\Delta c = c' - c''$; $|b| = (1 + \Delta c) \cdot |\epsilon(e_1^*D_1^* - e_2^*D_2^*) / k_B T|$; k_B — постоянная Больцмана; T — температура; ϵ — напряженность ПЭП; D_1^*, D_2^* — коэффициенты самодиффузии компонентов в промежуточной фазе; e_1^*, e_2^* — эффективные заряды ионов компонентов в промежуточной фазе [6]. Уравнение (1) справедливо в случае узкой области гомогенности промежуточной фазы ($\Delta c \ll 1$). Знак плюс соответствует такой ориентации диффузионной пары, когда диффузия ускоряется под действием ПЭП, знак минус — противоположной ориентации, когда ПЭП препятствует диффузии.

Коэффициенты самодиффузии, входящие в параметры \tilde{a} и $|b|$, имеют аррениусовскую зависимость от температуры [7]: $D_i^* = D_{i0} \exp[-E_i/RT]$, $i = 1, 2$, D_{i0} — предэкспоненты; E_i — энергия активации; R — газовая постоянная. Для коэффициента взаимной диффузии воспользуемся соотношением Даркена [7]

$$D = c_1 D_2^* + c_2 D_1^*,$$

где c_1 (c_2) — концентрация первого (второго) компонента диффузионной пары в данном месте промежуточной фазы. Предположим, что $e_1^* = e_2^*$, $E_1 \ll E_2$. Поскольку $\Delta c \ll 1$, можно положить $c_2 = 1 - c' = \text{const}$, тогда

$$\tilde{a} \approx D_{10} \Delta c (c')^{-1} \exp[-E_1/RT],$$

$$|b| \approx (\epsilon e_1^* / k_B T) D_{10} \exp[-E_1/RT]. \quad (2)$$

Считаем, что реакционная среда состоит из равных по размеру и составу плоских диффузионных пар ориентированных так, что имеющиеся ПЭП максимально благоприятствует диффузии (ПЭП перпендикулярно плоскости диффузионных пар) — положительная ориентация (рисунк), и ориентированных так, что ПЭП максимально препятствует диффузии (поле также перпендикулярно плоскости диффузионной пары) — отрицательная ориентация. Введем степень превращения $\eta = \Delta x / l$, где l — толщина пары, и обозначим $k_0 = D_{10} \Delta c / (c' l^2)$, $T_e = |\epsilon e_1^* l c' / (k_B \Delta c)|$. Тогда из (1) с учетом (2) (в дальнейшем опускаем индекс у E_1)

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 \exp[-E/RT] [(1/\eta) \pm (T_e/T)]. \quad (3)$$

Пусть в единице объема реагирующей смеси находится N пар, тогда их число каждой ориентации равно $N/2$. Считаем, что тепловыделение одной пары при полном реагировании равно q , значит тепловой источник в уравнении теплопроводности будет иметь вид

$$(qN/2)(d\eta_+/dt + d\eta_-/dt),$$

где η_+ (η_-) — степень превращения в диффузионной паре с положительной

(отрицательной) ориентацией и определяется выражением (3) с верхним (нижним) знаком.

Система уравнений, описывающая распространение стационарной волны горения при наличии ПЭП в среде, имеет вид (джоулевым теплом и термоэлектрическими явлениями пренебрегаем)

$$\begin{aligned} u \frac{dT}{dx} &= a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{Q}{2c\rho} u \frac{d}{dx} (\eta_+ + \eta_-), \\ u \frac{d\eta_+}{dx} &= k_0 \exp[-E/RT] [(1/\eta_+) + (T_e/T)], \\ u \frac{d\eta_-}{dx} &= k_0 \exp[-E/RT] [(1/\eta_-) - (T_e/T)] \end{aligned} \quad (4)$$

с граничными условиями: $x \rightarrow -\infty, T = T_0, \eta_+ = \eta_- = 0$; $x \rightarrow \infty, T = T_0, \eta_+ = \eta_+, \eta_- = \eta_-$. Здесь u — скорость волны горения; a — коэффициент температуропроводности; x — координата (ось x направлена против u); $Q = qN$ — количество тепла, выделяемое в единице объема среды; c — удельная теплоемкость; ρ — плотность среды; T_0 — начальная температура; T_e — максимальная температура в волне горения; η_+, η_- — конечная степень превращения в положительно (отрицательно) ориентированных парах.

Первое уравнение системы (4) имеет первый интеграл

$$\frac{dT}{dx} = \frac{u}{a} [T - T_0 - \frac{Q}{2c\rho} (\eta_+ + \eta_-)], \quad (5)$$

из которого при $x \rightarrow \infty$ получаем $T_e = T_0 + \frac{Q}{2c\rho} (\eta_+^* + \eta_-^*)$. При $T_e < T_0$ конечные степени превращения $\eta_+^* = \eta_-^* = 1$; если $T_e > T_0$, $\eta_+^* = 1, \eta_-^* = T_e/T_0$. Таким образом, при $T_e < T_0 + Q/c\rho$ температура горения $T_e = T_0$; при $T_e > T_0 + Q/c\rho$ $T_e = T_0 + (Q/c\rho)(1 + T_e/T_0)$ или $T_e = (T_0 - Q/2c\rho)/(1 - Q/2c\rho T_0)$. Условие $T_e > T_0 + Q/c\rho$ с учетом последнего выражения дает $T_e > T_0 + Q/c\rho$. В результате

$$T_e = \begin{cases} T_0 + Q/c\rho & \text{при } T_e < T_0 + Q/c\rho, \\ (T_0 - Q/2c\rho)/(1 - Q/2c\rho T_0) & \text{при } T_e > T_0 + Q/c\rho. \end{cases}$$

Таким образом, установлено, что влияние ПЭП на T_e носит пороговый характер: если ПЭП такого, что $T_e < T_0 + Q/c\rho$, то температура горения неизменна. Это связано с тем, что при таких T_e ПЭП не влияет на полноту реагирования. Если же $T_e > T_0 + Q/c\rho$, то отрицательно ориентированные диффузионные пары реагируют в волне горения не полностью, что и приводит к снижению T_e . Отметим, что $dT_e/dT_0 = -(1 + 2c\rho T_0/Q)^{-1}$ при $T_e = T_0 + 0$, т.е. чем больше величина $c\rho T_0/Q$, тем медленнее убывает T_e с ростом T_0 .

Найдем теперь скорость горения. Два последних уравнения системы (4) с учетом (5) можно записать в виде

$$\frac{d\eta_+}{d\eta_-} = [(1/\eta_+) + (T_e/T)] / [(1/\eta_-) - (T_e/T)];$$

$$\frac{u^2}{a} \frac{d\eta_-}{dT} [T - T_0 - \frac{Q}{2c\rho} (\eta_+ + \eta_-)] = k_0 \exp[-E/RT] \cdot [(1/\eta_-) - (T_e/T)] \quad (6)$$

с граничными условиями: $T = T_0, \eta_+ = \eta_- = 0$; $T = T_e, \eta_+ = \eta_+, \eta_- = \eta_-$.

Воспользуемся приближением узкой зоны, тогда в системе (6) везде кроме экспоненты заменим T на T_c :

$$u^2 = \frac{a\rho c}{Q} k_0(RT_c^2/E) [I(\alpha_e)]^{-1} \exp[-E/RT_c],$$

где $\alpha_e = T_e/T_c$; $I(\alpha_e) = 0,5 \int_0^{\eta_-^*} \eta_- (1 + \eta_-^* - \eta_- - \eta_+) / (1 - \alpha_e \eta_-) d\eta_-$. При вычислении $I(\alpha_e)$ учитывается первое уравнение из (6) при $T = T_c$:

$$I(\alpha_e) = \begin{cases} \alpha_e^{-2} \{1 - 0,5 \ln(1 - \alpha_e^2) + 0,5 \ln[(1 - \alpha_e)/(1 + \alpha_e)]\} & \text{при } T_e < T_{c0}, \\ 0,25\alpha_e^{-3} + 0,5[\alpha_e^{-2} + \alpha_e^{-1} - \alpha_e^{-2}(1 + \alpha_e^{-1}) \ln(1 + \alpha_e)] & \text{при } T_e > T_{c0}. \end{cases}$$

Рассмотрим случай $T_e < T_{c0}$. При $\alpha_e = 0$ интеграл $I(\alpha_e) = 1/6$, т.е. в отсутствие ПЭП

$$u_0^2 = \frac{a\rho c}{Q} 6k_0(RT_c^2/E) \exp[-E/RT_c].$$

Функция $I(\alpha_e)$ непрерывна при $\alpha_e = 1$ и $I(\alpha_e = 1) = 1 - \ln 2$, а $u_1^2 = \frac{a\rho c}{Q} k_0(RT_c^2/E) \exp[-E/RT_c] / (1 - \ln 2)$, где u_1 — скорость горения при пороговом значении ПЭП.

При $0 < \alpha_e \ll 1$ $u^2 = u_0^2 [1 - 0,3(T_e/T_{c0})^2]$, т.е. даже при неизменной $T_c = T_{c0}$ скорость горения уменьшается при увеличении T_e . Это связано с тем, что ПЭП снижает скорость реагирования в единице объема смеси из-за препятствия ПЭП диффузии в отрицательно ориентированных диффузионных парах.

Вблизи порогового значения скорость горения имеет следующую зависимость от величины ПЭП:

$$u^2 = u_1^2 [1 + \varepsilon_e \ln(\varepsilon_e e^2/32) / \ln(e^2/40)],$$

где $0 < \varepsilon_e = (T_{c0} - T_e)/T_{c0} \ll 1$;

$$u^2 = u_1^2 \exp[-\delta_e/2\gamma],$$

где $0 < \delta_e = (T_e - T_{c0}) / (T_{c0} - Q/2c\rho) \ll 1$; $\gamma = RT_{c0}^2 c\rho/EQ$. В последнем выражении для u^2 опущена более слабая по сравнению с экспериментальной степенная зависимость от δ_e . На зависимости $u^2(T_e)$ при $T_c = T_{c0}$ есть излом, что связано с изменением механизма влияния ПЭП на скорость горения. При допороговых значениях T_e скорость горения уменьшается только за счет замедления скорости диффузии в отрицательно ориентированных парах, температура горения не меняется. При $T_e > T_{c0}$ скорость горения снижается не только из-за уменьшения скорости диффузии в отрицательно ориентированных парах, но и за счет падения температуры горения. Напомним, что отмеченный излом на зависимости $u^2(T_e)$ получен в приближении узкой зоны реакции. Возможно, что при больших T_e (уже даже вблизи порога $T_e = T_{c0}$) приближение узкой зоны непригодно из-за сильного торможения диффузии полем в отрицательно ориентированных диффузионных парах. Тогда скорость горения будет определяться тепловыделением при температуре более низкой, чем T_c [8]. В этом случае излом может отсутствовать.

Поскольку в рассмотрении пренебрегалось джоулевым теплом постоянного тока, текущего через образец, то необходимо показать, что рассмотренные выше эффекты можно обнаружить до наступления электротеплового взрыва. Для достижения порогового значения $T_e = T_{c0}$ нужно, чтобы $|\varepsilon| \sim (k_B T_{c0} \Delta c) / (|e_1^*| l c')$. Изменение температуры образца в единицу вре-

мени за счет джоулева тепла $J = \sigma e^2 / \rho$, где σ — проводимость материала смеси. В работе [9], где изучался электротепловой взрыв в системе Ti—В, указано, что для этой смеси минимальная температура образца, при которой отключение электрического тока уже не препятствовало наступлению электротеплового взрыва, $T_{\min} = 1800$ К. Тогда время нагрева образца от T_0 до T_{\min} за счет джоулева тепла $t_h = (T_{\min} - T_0) / J$. Согласно данным [9], $\sigma \approx 700$ (Ом · м)⁻¹, $T_{\infty} = 2500$ К, $\rho \approx 2,1$ г/см³, $c \approx 0,62$ Дж/(г · К), $T_0 \approx 300$ К, тогда получим $t_h \approx 6 \cdot 10^{-7} [(nc'l(m))/\Delta c]^2$ [с]. Здесь $n = e_1^*/e$ (e — заряд электрона). Пусть $l \approx 10^{-4}$ м, $n \approx 1$, $c' \approx 0,5$, $\Delta c \approx 0,01$, тогда $t_h \approx 1,5 \cdot 10^3$ с. С другой стороны, время сгорания образца длиной L $t_c = L/u$. При $L = 4$ см и $u = 3,8$ см/с [10] получим $t_c \approx 1$ с. Следовательно, $t_h \gg t_c$. Таким образом, есть основание полагать, что полученные выше закономерности влияния ПЭП на параметры волны горения могут быть обнаружены экспериментально.

Итак, в работе предложена модель гетерогенной реакционной среды, позволяющая учесть влияние ПЭП на волну СВС. Получено, что влияние ПЭП на T_c носит пороговый характер, т.е. до определенной величины ПЭП T_c не изменяется, а при дальнейшем увеличении уменьшается. Скорость горения падает с ростом величины ПЭП, причем при допороговых значениях ПЭП это обусловлено снижением скорости диффузии в отрицательно ориентированных диффузионных парах, при послепороговых значениях — также и уменьшением T_c . Приведены оценки возможности экспериментального обнаружения указанных эффектов.

Работа частично финансировалась Фондом фундаментальных исследований республики Беларусь по договору Т6-095.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Мержанов А.Г. Влияние магнитного поля на горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции // ФГВ. — 1986. — 22, № 6. — С. 65—72.
2. Писковский С.В., Селезнев В.А., Мальцев В.М. Горение гетерогенных систем в ультразвуковом поле // Хим. физика. — 1990. — 9, № 6. — С. 830—834.
3. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Некрасов Е.А. Влияние массовых сил на горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции // ФГВ. — 1986. — 22, № 1. — С. 23—26.
4. Пименов В.Н., Гуров К.П., Худяков К.И. и др. О влиянии токового режима на фазообразование в диффузионном слое // ФХОМ. — 1978. — № 1. — С. 107—111.
5. Гуров К.П., Гусак А.М. К теории роста фаз в диффузионной зоне при взаимной диффузии во внешнем электрическом поле // ФММ. — 1981. — 52, № 4. — С. 767—773.
6. Фикс В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. — М.: Наука, 1969. — 296 с.
7. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. — М.: Наука, 1981. — 352 с.
8. Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г. и др. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонентов через слой тугоплавкого продукта // ФГВ. — 1972. — 8, № 2. — С. 202—212.
9. Попов К.В., Князик В.А., Штейнберг А.С. Исследование высокотемпературного взаимодействия Ti с В методом электротеплового взрыва // Там же. — 1993. — 29, № 1. — С. 82—87.
10. Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов // АН СССР. — (Препр. / Черногловка, 1980. — 28 с.).

210023, г. Витебск,
Витебское отделение института физики
твёрдого тела и полупроводников

Поступила в редакцию 11/1 1994