

ВЛИЯНИЕ ГАЗИФИЦИРУЮЩЕЙСЯ ИНЕРТНОЙ ДОБАВКИ УДК 536.46
НА ВОЛНУ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Э. Н. Руманов, А. Г. Мержанов

Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черногловка

Инертная добавка, газифицируясь в волне самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, образует вместе с жидкими компонентами (реагентами или продуктами реакции) пену. Изучена структура такой волны. Рассмотрена газификация в зоне реакции и в зоне прогрева. В последнем случае волна подвержена своеобразной неустойчивости.

Получение высокопористых материалов — одна из областей применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), развивающихся в последние годы [1–3]. Высокая пористость обеспечивается выделением газа в волне СВС, причем этот газ необходимо удержать в пределах системы. Если в месте выделения газа имеется жидкость, то образуется пена и газ удерживается. Образование пены возможно, прежде всего, в результате реакции разложения жидкости, когда хотя бы один из продуктов разложения — газ. Соответствующая волна горения рассматривалась в [4], причем газовыделение предполагалось мгновенным. Противоположный предельный случай — время выделения газа велико по сравнению с временем реакции — приводит к задаче о распаде пересыщенного раствора газа в жидкости, которая кратко рассмотрена в [5]. Когда среди продуктов реакции нет газа, образование пены можно обеспечить введением газифицирующейся инертной добавки. Такая волна СВС была экспериментально реализована в [1]. В данной работе горение СВС-системы с газифицирующейся инертной добавкой исследуется теоретически. Предполагается, что газификация идет как фазовый переход при определенной температуре T_s .

Эндотермический фазовый переход в структуре горения рассматривался в [6, 7]. Было показано, что если температура перехода T_s значительно ниже температуры горения T_b , т. е. попадает в зону прогрева, то переход является фронтальным и сопровождается скачком теплового потока на фронте. Этот случай впервые рассчитан (применительно к горению пороха) в [8]. Если же T_s приближается к температурам зоны реакции, волна перестраивается, формируется температурное плато ($T(x) = T_s$), где местная скорость фазового перехода определяется тепловыделением от реакции в соответствующей точке. Превращение структуры со скачком теплового потока в структуру с температурным плато описано в [7] в общем виде, причем изменение плотности не было предметом особого внимания, так как работа ориентирована на системы с плавлением одного из компонентов (металла). Поэтому сначала мы дадим упрощенное описание волны с фазовым переходом инертной добавки, а затем воспользуемся выписанными соотношениями при анализе динамики расширения и ее следствий.

УПРОЩЕННОЕ ОПИСАНИЕ ВОЛНЫ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ИНЕРТНОЙ ДОБАВКИ

Пусть плотность всех конденсированных (твердых и жидких) компонентов одинакова и равна ρ_s . Температура горения T_b подчиняется соотношению

$$c(T_b - T_0) = Q(1 - a_0) - Q_s a_0, \quad (1)$$

где a_0 — концентрация добавки в исходной смеси; c — теплоемкость, одинаковая для всех фаз реагентов, продуктов и добавки; T_0 — начальная температура; Q — теплота реакции; Q_s — теплота испарения добавки (плавление добавки и других компонентов рассматривать не будем, чтобы не загромождать записи; эти процессы не оказывают качественного влияния на эффекты, которые будут обсуждаться ниже). Тепловая структура стационарной волны подчиняется уравнениям

$$\lambda T'' - U c T' + Q \rho \Phi(\eta, T) = 0, \quad U \eta' = \rho \Phi,$$

из которых можно получить [9] «фазовое» уравнение, связывающее T и η . С учетом инертной добавки, испытывающей фазовый переход, это уравнение принимает вид

$$\frac{dT}{d\eta} = \frac{U^2}{\lambda \rho \Phi} [c(T - T_0) + Q_s a_0 \Theta(T - T_s) - Q(1 - a_0)\eta]. \quad (2)$$

Здесь η — глубина превращения в трехкомпонентной системе (исходная смесь, продукты реакции, инертная добавка); U — массовая скорость горения; λ — теплопроводность; ρ — плотность; $\Phi = f(\eta)k \exp(-E/RT)$; Θ — функция Хевисайда, $\Theta(x < 0) = 0$, $\Theta(x > 0) = 1$. Граничные условия к (2):

$$T = T_0, \quad \eta = 0; \quad T = T_b, \quad \eta = 1 \quad (3)$$

— позволяют наряду с функцией $T(\eta)$ определить скорость U . При интегрировании (2) необходимо также иметь в виду скачок λ и ρ при $T = T_s$, обусловленный расширением.

Если разность $T_b - T_s$ достаточно велика, поверхность раздела фаз для инерта оказывается в зоне прогрева, $\eta(T_s) \approx 0$. Будем уменьшать T_0 (или увеличивать a_0) так, чтобы T_b приближалась к T_s . Согласно (2) на кривой $T(\eta)$ имеется излом в точке T_s , которая делит зону реакции на две части. Пока

$$c(T_s - T_0) > Q(1 - a_0)\eta_s,$$

где $\eta_s = \eta(T_s)$, тепла реакции в первой части недостаточно для движения волны. Реакция во второй части не только обеспечивает фазовый переход, но и подпитывает теплом первую часть. Но при

$$\eta_s = \eta_c = c(T_s - T_0)Q^{-1}(1 - a_0)^{-1} \quad (4)$$

интенсивность подпитки падает до нуля, первая часть зоны реакции становится ведущей, скорость волны определяется равенством

$$U^{-2} \approx \int_0^{\eta_c} [c(T_s - T_0) - Q(1 - a_0)\eta] \frac{d\eta}{f(\eta)} \left[\int^{\eta} \lambda \rho k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \right]^{-1} \quad (5)$$

и не зависит от T_b (волна 2-го рода). Фронтальный фазовый переход «растягивается» в температурное плато $T = T_s$, скорость перехода определяется теплом, которое дает

реакция в данной точке. Глубина превращения в конце плато

$$\eta_M = \eta_c + Q_s a_0 Q^{-1} (1 - a_0)^{-1}, \quad (6)$$

а ширина плато

$$l_M = U \int_{\eta_c}^{\eta_M} \frac{d\eta}{\rho \Phi(T_s, \eta)}. \quad (7)$$

Здесь и далее индекс s соответствует фазовому переходу, c — критическому эффекту (переходу от фронтального фазового перехода к объемному), M — температурному плато (M -зона).

Условие перестройки волновой структуры находится из соотношения (4). Второе соотношение между величинами η_c и T_s следует из (5) и равенства

$$\lambda \rho k N (T_b - T_s) \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right) = U^2 \int_{\eta_c}^1 [c(T_b - T_0) + Q_s a_0 - Q(1 - a_0)\eta] \frac{d\eta}{f}, \quad (8)$$

полученного приближенным интегрированием (2) от точки $T = T_s, \eta = \eta_c$ до $T = T_b, \eta = 1$; $N \approx 1$ — численный множитель. Исключив U из (5) и (8), имеем

$$\frac{EN}{RT_s^2} (T_b - T_s) \approx \int_{\eta_c}^1 (1 - \eta) \frac{d\eta}{f} \left[\int_0^{\eta_c} (\eta_c - \eta) \frac{d\eta}{f} \right]^{-1} < 1. \quad (9)$$

Таким образом, температурное плато формируется при условии $T_b - T_s \lesssim RT_b^2/E$. Ввиду малости этого температурного интервала можно переписать (4) в виде

$$\eta_c \approx 1 - Q_s a_0 [Q(1 - a_0)]^{-1}. \quad (10)$$

Выписав формулы, характеризующие тепловую структуру волны горения для рассматриваемой простой модели, исследуем влияние расширения на свойства волны. Обратимся сначала к случаю температурного плато.

«ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ» РАСШИРЕНИЕ

В этой структуре ведущая зона расположена впереди плато, скорость волны определяется равенством (5) и не зависит от тепловых процессов в пределах плато. Поэтому остается найти профиль давления и другие параметры зоны расширения. Эту зону можно изучить с помощью уравнений

$$\frac{dv}{dx} = \mu^{-1} (p - p_0), \quad (11)$$

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{k}{v} f(\eta) \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \quad (12)$$

с граничными условиями

$$x = 0, \quad v = U/\rho_s = u, \quad \eta = \eta_c. \quad (13)$$

Здесь v — скорость расширения (в системе отсчета, связанной с волной), p — давление, p_0 — его «внешнее» значение, μ — вторая вязкость. Конкретный вид функции $f(\eta)$ обычно играет существенную роль лишь вблизи $\eta = 1$. Так как расширение заканчивается раньше

этой точки, далее положим $f = 1$. Динамическое уравнение (11) есть следствие уравнения Навье — Стокса, если предположить одномерный характер расширения. Как сказано выше, плотности всех конденсированных фаз приняты одинаковыми, соответствующая величина в (13) обозначена как ρ_s .

Чтобы замкнуть задачу (11)–(13), необходимо исключить давление. Для этого используем уравнение непрерывности

$$\rho v = \rho_s u, \quad (14)$$

где

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1-a}{\rho_s} + \frac{a}{\rho_g}, \quad (15)$$

a — массовая доля добавки, претерпевшая к данному моменту газификацию. Плотность газа пропорциональна давлению,

$$\rho_g = p u_s^{-2}, \quad (16)$$

где постоянная выражена через величину u_s , имеющую порядок скорости звука в газе. Удобно перейти от η к a в качестве зависимой переменной с помощью соотношения

$$Q d\eta = Q_s da, \quad (17)$$

справедливого в пределах плато. Соответствующее граничное условие —

$$x = 0, \quad a = 0. \quad (18)$$

Выписанных равенств достаточно для расчета расширения при заданной скорости u . Приступая к расчету, введем новые (безразмерные) переменные ξ и w :

$$x = \xi \rho_s u_s^2 u \mu p_0^{-2}, \quad v = w \rho_s u_s^2 u p_0^{-1}. \quad (19)$$

После несложных преобразований приходим к задаче

$$\frac{dw}{d\xi} = a[w - \varepsilon(1-a)]^{-1} - 1, \quad (20)$$

$$\frac{da}{d\xi} = \delta w^{-1}, \quad (21)$$

$$\xi = 0, \quad w = \varepsilon, \quad a = 0, \quad (22)$$

содержащей параметры

$$\varepsilon = \frac{p_0}{\rho_s u_s^2}, \quad \delta = \frac{Q_s \mu}{Q_s p_0 \tau}, \quad (23)$$

где $\tau^{-1} = k \exp(-E/RT_s)$. Малость параметра ε очевидна: обычно масштаб давления $\sim \rho_g u_s^2$, а $\rho_g \ll \rho_s$. Что касается величины δ , то она существенно зависит от μ и τ . В опытах [1] роль μ должна играть вязкость суспензии мелкодисперсной сажи в жидком титане, предполагаемая достаточно большой. Выберем $\mu = 0,1$ Па·с (что в 100 раз больше вязкости воды), $\tau = 10^{-3}$ с, $Q/Q_s = 10$, $p_0 = 10^5$ Па. Тогда $\delta \sim 10^{-2}$.

Проанализируем «фазовую траекторию» расширения — интегральную кривую уравнения

$$\frac{dw}{da} = \frac{w}{\delta} \left[\frac{a}{w - \varepsilon(1-a)} - 1 \right], \quad (24)$$

выходящую из седловой точки ($a = 0, w = \varepsilon$) под положительным углом (по мере газификации скорость w растёт). Приближенная форма

$$w = \varepsilon + Ba, \quad B = \sqrt{(\varepsilon/2\delta)^2 + \varepsilon/\delta} - \varepsilon/2\delta, \quad (25)$$

пригодна для этой сепаратрисы, пока $a < \varepsilon/B$. При больших a уравнение (24) можно приближенно считать линейным и записать решение в виде

$$w \approx a - \delta(1 - \exp(-a/\delta)), \quad (26)$$

учитывающем требование сшивки с (25) при $a \sim \varepsilon/B$. Согласно (21), (25), (26) зависимость $a(\xi)$ во всем интервале изменения ξ аппроксимируется (качественно) простым выражением

$$a \approx \sqrt{2\delta\xi}. \quad (27)$$

Из (20), (25) и соответствующих размерных соотношений следует, что в начале расширения $p \approx p_0/B$. Эта величина не зависит от p_0 , так как B пропорционально начальному давлению, и составляет (при $\varepsilon < \delta$)

$$p_1 = \sqrt{(Q/Q_s)\mu\rho_s u_s^2 \tau^{-1}}. \quad (28)$$

При численных значениях для (Q/Q_s) , μ , τ , упомянутых выше, и при $\rho_s = 1 \text{ г/см}^3$, $u_s^2 = 10^9 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ получим $p_1 \approx 3 \text{ атм}$. Но уже на весьма малых расстояниях давление падает и почти все расширение идет при $p \approx p_0$. Действительно, из (20), (26) видно, что разность давлений оказывается малой при $a > \delta$, а согласно (27) это значение a достигается при $\xi \sim \delta$ или с учетом (19) — при

$$x = x_1 \sim (Q/Q_s)\rho_s u_s^2 \mu^2 \tau^{-1} p_0^{-3}, \quad (29)$$

численные значения, использованные выше, дают $x_1 \sim 10^{-5} \text{ см}$. Постоянство давления почти во всей зоне расширения служит оправданием использованного представления о температурном плато (и соответственно о постоянстве μ и u_s). В действительности температура T_s зависит от давления, и эта зависимость в случае испарения достаточно существенна. Как видим, изменение T_s вместе с p сосредоточено в тонком слое вблизи $x = 0$, так что описанную выше структуру «изотермического» расширения можно считать качественно правильной. Вместе с тем, динамическое повышение давления при образовании пены приходится как раз на окрестность точки $x = 0$, где расположена ведущая зона реакции. Поэтому при вычислении скорости горения U в (5) температуру T_s нельзя считать заданной ($T_s(p_0)$); согласно (28) нужно брать величину $T_s(p_1)$. Понятие ведущей зоны [10–12] отвечает тепловому взаимодействию в волне горения, тепловые потоки из тыловой части волны не могут «догнать» ведущую зону. Но динамическое воздействие «тыла» возможно, как описано выше. Другой пример такого воздействия — детонационная волна, скорость которой не может быть меньше скорости звука в продуктах детонации, иначе волна разгрузки догонит и разрушит детонационный фронт [13].

РАСШИРЕНИЕ В ЗОНЕ ПРОГРЕВА

Фронт испарения под действием теплового потока из зоны реакции рассмотрен в [8]. В нашем случае, в отличие от [8], испаряется только инертная добавка, позади фронта испарения остается не газ, а двухфазная среда (пена). При этом строго фронтальное испарение неосуществимо: частица добавки размером d испаряется за время

$$\tau_1 \sim d^2 \chi^{-1} (\rho_s / \rho_g) Q_s [c(T_b - T_s)]^{-1}, \quad (30)$$

где χ — температуропроводность газа; вместо фронта (поверхности) получается зона испарения шириной $u\tau_1$.

Если часть добавки испаряется позади зоны реакции, то температура в этой зоне $T_m > T_b$, а в зоне продуктов к концу испарения пена охлаждается до значения T_b . Повышение температуры реакции ускоряет волну, зона прогрева сужается, в ней успевает испариться еще меньшая доля добавки, что ведет к дальнейшему увеличению T_m . Такая обратная связь может стать причиной срыва для рассматриваемого режима.

Массовую долю газа в зоне реакции запишем в виде

$$a \approx a_0(1 - \varepsilon_1 z), \quad (31)$$

где

$$z = \left(\frac{u}{u_0}\right)^2, \quad \varepsilon_1 = \frac{\tau_1 u_0^2}{\chi} \frac{T_b - T_s}{T_b - T_s}, \quad (32)$$

u_0 — скорость волны при $\tau_1 \rightarrow 0$. Равенство (31) записано при условии, что время τ_1 хотя и не равно нулю, но достаточно мало, $\varepsilon_1 \ll 1$. В согласии с (31) вместо (1) запишем

$$c(T_m - T_0) = Q(1 - a_0) - Q_s a_0(1 - \varepsilon_1 z) \quad (33)$$

и, вычитая (1) из этого равенства, получим

$$c(T_m - T_b) \approx Q_s a_0 \varepsilon_1 z. \quad (34)$$

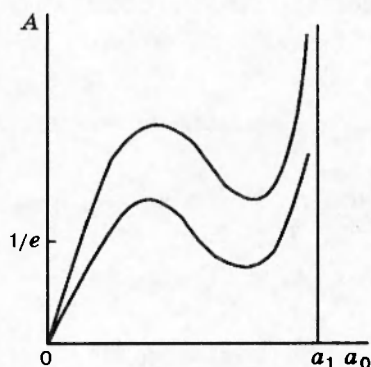
Предполагая, аналогично [14], экспоненциальную зависимость скорости горения от температуры в зоне реакции, получим второе соотношение между z и T_m :

$$z \approx \exp[(E/RT_b^2)(T_m - T_b)]. \quad (35)$$

Согласно (34), (35) поведение рассматриваемой волны зависит от параметра

$$A = \frac{Q_s a_0 E}{c \cdot RT_b^2} \varepsilon_1. \quad (36)$$

При $A > 1/e$ решений нет, а при $A < 1/e$ имеется два решения. Верхняя ветвь $z(A)$ падающая, уменьшение затрат тепла на испарение замедляет волну. Такое нефизическое поведение отвечает, очевидно, неустойчивому решению. Слияние устойчивого и неустойчивого решений при $A = 1/e$ означает срыв данного режима. На рисунке схематически показана зависимость A от концентрации добавки a_0 . Согласно (32), (36) при малых a_0 имеет место линейный рост, затем A убывает, поскольку температура горения (и вместе с нею u_0) понижается по мере разбавления. Наконец, вблизи a_1 параметр A растет неограниченно благодаря знаменателю в (32). Величина $a_0 = a_1$ отвечает условию $T_b(a_1) = T_s$. Видно, что в зависимости от времени τ_1 и других параметров либо имеется одна область существования волны с фронтом испарения (при малых a_0), либо появляется еще одна

Примеры зависимости $A(a_0)$ для двух значений τ_1

область — вблизи $a_0 = a_1$. Однако в этой области $T_s \approx T_b$ и согласно [7] реализуется режим с температурным плато. Не исключено, что в результате срыва на границе области устойчивости при малых концентрациях добавки также формируется режим с температурным плато. Таким образом, фронтальное испарение возможно лишь при малых a_0 и, следовательно, малом расширении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подытожим основные результаты данного исследования. Когда температуры горения и газификации близки, пена образуется позади ведущей зоны реакции. В самом начале выделения газа (т. е. вблизи ведущей зоны) имеет место пик давления и, следовательно, перегрев фазового перехода. Однако давление релаксирует на расстояниях, малых по сравнению с шириной волны, так что практически все расширение идет в изотермических условиях. Согласно (28) пик не зависит от внешнего давления p_0 . Поэтому от p_0 не зависят ни перегрев ведущей зоны, ни скорость горения.

Режим с фронтальной газификацией впереди зоны реакции в большинстве случаев неустойчив. Поэтому образование пены отстает от реакции, за исключением смесей с малой концентрацией газифицирующейся добавки. Можно сказать, что инерционность испарения частиц добавки размывает фронт газификации. В результате процессы образования пены попадают в зону догорания. Пока концентрация добавки мала, скорость волны падает по мере разбавления смеси. Но затем происходит трансформация в волну 2-го рода, как это описано в предыдущем параграфе, и скорость перестает зависеть от a_0 . Наконец, при $a_0 > a_1$ температура горения ниже T_s и скорость вновь падает.

Работа выполнена в рамках программы сотрудничества РКА — НАСА (договор № 920/5208/95).

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг А. С., Щербаков В. А., Мартынов В. В. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокопористых материалов в невесомости // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318, № 2. С. 337–341.

2. **Merzhanov A. G.** Combustion and structure formation in SHS processes for microgravity conditions // Third Intern. Microgravity Combust. Workshop. NASA Conf. Publ. 10174. 1995. P. 159.
3. **Moor J.** Combustion synthesis of ceramic-metal composite materials in microgravity // Ibid. P. 165.
4. **Максимов Э. И., Мержанов А. Г.** К теории горения конденсированных веществ // Физика горения и взрыва. 1966. Т. 2, № 1. С. 47–58.
5. **Руманов Э. Н., Мержанов А. Г.** Эволюция пены в невесомости // Докл. РАН. 1996. Т. 347, № 3.
6. **Мержанов А. Г.** Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 6. С. 1130–1133.
7. **Алдушин А. П., Мержанов А. Г.** Безгазовое горение с фазовыми превращениями // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236, № 5. С. 1133–1136.
8. **Зельдович Я. Б.** К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 498–524.
9. **Новожилов Б. В.** Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. С. 151–154.
10. **Мержанов А. Г.** О роли диспергирования при горении порохов // Докл. АН СССР. 1960. Т. 135, № 6. С. 1439–1441.
11. **Мержанов А. Г., Руманов Э. Н., Хайкин Б. И.** Многозонное горение конденсированных систем // ПМТФ. 1972. № 6. С. 99–105.
12. **Мержанов А. Г., Руманов Э. Н.** Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. С. 553–593.
13. **Jouguet E.** Mecanique des Explosifs. Paris: Delagrave, 1917.
14. **Зельдович Я. Б.** Теория предела распространения тихого пламени // ЖЭТФ. 1941. Т. 11. С. 159–167.

*Поступила в редакцию 3/VI 1996 г.,
в окончательном варианте — 15/X 1996 г.*
