

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ГОРЕНИЕ ПРЕССОВОК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В ГАЗЕ

В. К. Смоляков

(Томск)

Горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами сопровождается структурными изменениями реагирующей смеси. В настоящей работе анализ влияния таких изменений на распространение стационарного фронта реакции проведен для системы металл — газ в случае, когда взаимодействие не осложнено фазовыми превращениями.

В отсутствие внешних воздействий структурные изменения реагирующей пористой среды определяются двумя причинами — различием объемов исходного металла и продукта и процессами спекания. В общем случае указанные факторы взаимосвязаны и могут проявляться совместно, что существенно осложняет анализ исследуемого вопроса. Для получения качественных оценок влияния структурных характеристик на скорость горения ограничимся рассмотрением двух предельных ситуаций: 1) спекание пренебрежимо мало, объемные изменения влияют на структуру; 2) объемные изменения отсутствуют, определяющее значение имеют процессы спекания.

Постановка задач

Представим исходный образец совокупностью сферических частиц радиуса R_0 . Распространение стационарной волны горения, если отсутствуют фильтрационные затруднения, описывается следующими уравнениями [1]:

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - u_m c \frac{dT}{dx} + Q\Phi = 0, \quad (1)$$

$$u_m \frac{d\eta}{dx} = \Phi = k_0 \exp(-E/RT) F(\eta) S(\eta), \quad (2)$$

$$x = -\infty: \eta = 0, T = T_0; x = +\infty: \eta = 1, dT/dx = 0.$$

Здесь и в дальнейшем использованы следующие обозначения: T , T_0 — начальная и текущая температуры; x — координата вдоль горящего образца; c — удельная теплоемкость; Q — тепловой эффект реакции; λ — теплопроводность; R — газовая постоянная; E — энергия активации химической реакции; u_m — массовая скорость горения; η — глубина превращения; k_0 — предэкспонент, имеющий размерность массовой скорости реакции с единицы поверхности.

Кинетический закон в (2) представлен произведением двух функций: $S(\eta)$ определяет поверхность раздела твердое — газ в единице объема; $F(\eta)$ характеризует зависимость скорости реакции от глубины превращения. Вид функции $F(\eta)$ считаем известным из кинетических исследований по взаимодействию газа с образцами металла подобной геометрической формы (сферы с частично забронированной поверхностью). В случае, когда лимитирующей стадией взаимодействия является граничная кинетика на поверхности раздела твердое — газ, вид $F(\eta)$ может быть определен на образцах произвольной формы. Для дальнейших расчетов принимаем

$$F(\eta) = e^{-p\eta} \eta^{-n}, \quad (3)$$

что позволяет путем варьирования параметров p и n моделировать сильные (большие p , n) и слабые (малые p , n) зависимости скорости реакции от глубины превращения [1, 2]. Для рассматриваемой модели среды

$$S(\eta) = N_1 S_1, \quad (4)$$

где $N = (1 - m)/V_1$ — количество частиц в единице объема; S_1 , V_1 — поверхность и объем одной частицы; m — пористость.

Цель настоящего исследования — определение вида функции $S(\eta)$ и ее связи с параметрами фронта.

Эффективная теплопроводность пористого тела λ есть сложная функция пористости, размеров частиц, площади межчастичных контактов и других параметров [3, 4]. При горении непрерывно изменяется структура образца — от исходной дисперсной до конечной капиллярно-пористой. Одновременно со структурой меняется вклад различных факторов в теплопроводность. Это обстоятельство затрудняет применение известных формул [3, 4]. В расчетах использовалась простейшая зависимость

$$\lambda = \lambda_0(1 - m), \quad (5)$$

отражающая главную особенность рассматриваемых сред — уменьшение теплопроводности с ростом пористости (λ_0 — постоянная, не зависящая от пористости). Всеми другими зависимостями теплофизических характеристик от параметров задачи будем пренебрегать.

Объемные изменения. Процесс взаимодействия сопровождается изменением объема частицы:

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi [R_K^3 \eta + R_0^3 (1 - \eta)]. \quad (6)$$

Объем продукта после реакции находится из уравнения сохранения металлического компонента

$$R_0^3 b = R_K^3 (1 - a), \quad (7)$$

где $b = \rho_m/\rho_p$ — отношение плотностей металла и продукта; a — массовая концентрация газа в продукте.

Анализ структурных изменений при увеличении объема частицы в ходе реакции проведем для двух предельных ситуаций. Если слой продукта растет преимущественно со стороны границы раздела твердое — газ (например, при большей подвижности металла в пленке по сравнению с газом), то в частице не возникает напряжений, связанных с объемными изменениями [5, 6], и увеличение размера частицы r будет сопровождаться ростом радиуса пятна контакта в местах соприкосновения частиц [6]

$$y = (r^2 - R_0^2)^{1/2}. \quad (8)$$

Подобный характер структурных изменений возможен и при преимущественном росте пленки на границе металл — продукт, когда напряжения, вызванные объемными изменениями, релаксируют в слое продукта [5]. В рассматриваемом случае реагирующая частица — увеличивающаяся сфера со срезанными в местах контакта сегментами. Площадь поверхности одной частицы, доступная газу, задается выражением

$$S_1 = 4\pi r^2 - N_c \pi [(r - R_0)^2 + y^2] \quad (9)$$

(N_c — координационное число — среднее количество контактов, приходящееся на одну частицу, определяется пористостью смеси). Для вычисления координации частиц в исходной смеси можно применять различные аппроксимационные формулы [3, 7, 8]. Наиболее простая [8]

$$N_c \approx 2,5/m_0 \quad (10)$$

(m_0 — начальная пористость) использовалась в расчетах. В дальнейшем полагаем, что значение N_c в ходе взаимодействия остается неизменным.

Объем реагирующей частицы определяется выражением

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 - N_c \frac{\pi}{6} (r - R_0) [3y^2 + (r - R_0)^2]. \quad (11)$$

Радиус частицы находится из решения кубического уравнения

$$r^3 - \frac{N_c}{4} (r - R_0)^2 (2r + R_0) - R_k^3 \eta - R_c^3 (1 - \eta) = 0, \quad (12)$$

следующего из (6) и (11). Конечное значение радиуса сферы r_k , описанной вокруг прореагировавшей частицы, тем сильнее превосходит R_k , чем больше N_c .

В рассматриваемой модели взаимодействия расстояние между центрами частиц не меняется, а их число в единице объема остается постоянным. Это позволяет найти связь между пористостью и размером частиц в процессе реагирования:

$$m = 1 - (1 - m_0) V_1 / \frac{4}{3} \pi R_0^3. \quad (13)$$

Подставляя S_1 , V_1 , m из (9), (11), (13) в (4), получим в случае увеличения объема частицы

$$S(\eta) = 3(1 - m_0) \left[r^2 - \frac{N_c}{4} (r - R_0) (3r + R_0) \right] / R_0^3. \quad (14)$$

Другая предельная ситуация реализуется, когда релаксационные явления, снимающие напряжение в пленке, отсутствуют, а преимущественный рост продукта происходит на внутренней границе слоя. При этом контактные перешейки не образуются, рост частиц сопровождается увеличением расстояния между их центрами. Пористость смеси остается неизменной, а удельная поверхность

$$S(\eta) = 3(1 - m_0) / r, \quad (15)$$

где r находится из уравнения $r = [R_k^2 \eta + R_0^3 (1 - \eta)]^{1/3}$. Соотношение (15) описывает изменение поверхности раздела продукт — газ и при уменьшении объема частицы, когда даже имеющиеся ранее контакты вырождаются в точечные [6].

Спекание. Классификация механизмов переноса массы в область контактов частиц при спекании приведена в [6, 9]. Вклад различных механизмов переноса в общий процесс определяется размерами частиц и температурой спекания. Для горения, когда в зоне реакции достигаются высокие температуры, наиболее значительным может быть действие двух механизмов: объемной и поверхностной самодиффузии.

В случае преобладающего действия объемной самодиффузии увеличение радиуса контакта описывается уравнением [6]

$$\frac{dy}{dt} = 16R_0^2 \alpha \Omega D_c / y^4 k T. \quad (16)$$

Здесь α — поверхностное натяжение на границе твердое тело — газ; Ω — атомный объем; k — постоянная Больцмана; $D_c = \bar{D}_{c0} \exp(-E_c/RT)$; \bar{D}_{c0} , E_c — коэффициент, предэкспонент и энергия активации объемной самодиффузии.

Для второго механизма рост контакта определяется зависимостью [6]

$$\frac{dy}{dt} = 4R_0^3 \alpha \Omega s D_s / y^6 k T, \quad (17)$$

где s — толщина приповерхностного слоя, внутри которого происходит диффузия; $D_s = \bar{D}_{s0} \exp(-E_s/RT)$, \bar{D}_{s0} , E_s — коэффициент, предэкспонент и энергия активации поверхностной самодиффузии.

Существенное различие механизмов переноса проявляется в уплотнении прессовки. Сближение центров частиц, т. е. изменение пористости, происходит только в случае объемной самодиффузии. Для объемной усадки можно записать [7] $\Delta V/V_0 = 1 - V/V_0 = 1 - \rho_0/\rho = 1 - (1 - m_0)/(1 - m)$ (ρ_0 , ρ — относительная плотность образца до и после спекания). С другой стороны, для линейной усадки имеем [6, 7] $\Delta l/l_0 \approx (y/2R_0)^2$. В первом приближении объемная и линейная усадки

связаны равенством $\Delta V/V_0 \approx 3\Delta l/l_0$, что позволяет получить уравнение, описывающее изменение пористости:

$$m \approx \frac{m_0 - 3(y/2R_0)^2}{1 - 3(y/2R_0)^2}. \quad (18)$$

Свободная поверхность одной частицы в процессе припекания [7]

$$S_1 \approx 4\pi R_0^2 - N_c \pi y^2. \quad (19)$$

Подставляя (18), (19) в (4), получим формулу, определяющую удельную поверхность частиц:

$$S(\eta) \approx \frac{3(1-m_0)[1-N_c(y/2R_0)^2]}{R_0[1-3(y/2R_0)^2]}. \quad (20)$$

Для механизма поверхностной самодиффузии центры частиц не сближаются, пористость остается неизменной, а площадь поверхности раздела твердое — газ задается выражением

$$S(\eta) = \frac{(1-m_0)}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} S_1 \approx \frac{3(1-m_0)}{R_0} [1 - N_c(y/2R_0)^2]. \quad (21)$$

Так как рассматриваются стационарные задачи и решение ищется в виде бегущей со скоростью горения u_m волны, то в (16), (17), где присутствует время, необходимо сделать замену $t = x/u_*$. В качестве масштабной величины u_* можно взять линейную скорость распространения фронта относительно беспористой смеси $u_* = u_m/\rho_m$.

Когда изменяется расстояние между центрами частиц, меняются размеры горящего образца, в частности его толщина. Поэтому в общем случае необходимо рассматривать неоднородные уравнения горения. Использование одномерной постановки возможно при некотором ограничении на параметры. Анализ такой возможности приведен в Приложении.

Решение задач и анализ результатов

В безразмерных переменных $\xi = xu_m c/\lambda_0$, $\Theta = E(T - T_n)/RT_n^2$, $\psi = y/R_0$, $z = r/R_0$, $\omega^2 = u_m^2 R_0 c/k_0 \exp(-E/RT_n) \lambda_0$ решение зависит от параметров $\gamma = RT_n^2 c/EQ$, $\beta = RT_n/E$, m_0 , $\Theta_0 = E(T - T_n)/RT_n^2$, где T_n — масштабное значение температуры — любая температура из интервала разогрева. Следует только иметь в виду, что при параметрическом анализе должно выполняться соотношение $\gamma_r - \beta_r < 0,1$ [10, 11] ($\gamma_r = \gamma(1 + \beta\Theta_r)^2$, $\beta_r = \beta(1 + \beta\Theta_r)$); $\Theta_r = E(T_r - T_n)/RT_n^2$ — безразмерная температура горения). Кроме указанных параметров для задачи, учитывающей объемные изменения, $z_k = R_k/R_0$ — определяющая величина, а для задач со спеканием $\sigma_c = E_c/E$, $\sigma_s = E_s/E$, $f = s/R_0$, $\varepsilon = 2\alpha\Omega/kT_n R_0$, $d_c = D_c(T_n)\rho_m/R_0 k_0 \exp(-E/RT_n)$, $d_s = D_s(T_n)\rho_m/R_0 k_0 \exp(-E/RT_n)$.

Параметр ε характеризует относительное отклонение концентрации вакансий на поверхности частицы от равновесного значения [6], величины $d_{c,s}$ — отношение характерных времен химического реагирования и самодиффузии. Для частиц с $R_0 = 10^{-5} \div 10^{-1}$ см $\varepsilon \approx 10^{-1} \div 10^{-7}$, $d_{c,s} = 10^{-1} \div 10^{-3}$, остальные параметры: $m_0 = 0,3 \div 0,8$, $\sigma_{c,s} = 0,5 \div 2$, $z_k = 0,5 \div 1,2$, $f = 10^{-5} \div 10^{-1}$, $\beta = 0,08$, $\gamma = 0,05$, $\Theta_0 = -10$.

Объемные изменения. На рис. 1 представлены зависимости скорости горения от z_k при различных пористостях исходной смеси. За масштабные значения ω_* выбраны скорости горения в отсутствие объемных изменений ($z_k = 1$). Если металл с газом взаимодействует в условиях напряженного состояния пленки продукта, скорость горения при увеличении объема частицы ($z_k > 1$), как и при уменьшении ($z_k < 1$), монотонно падает с ростом z_k независимо от начальной пористости (см. рис. 1, 1, 2), снижение скорости однозначно определяется уменьшением удельной поверхности реакции.

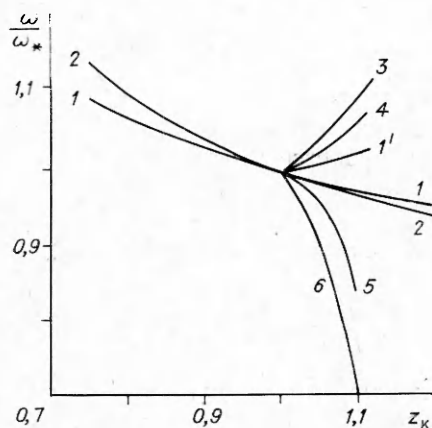


Рис. 1. Зависимость относительной скорости горения от величины z_k в случае напряженного состояния частицы (1, 2) и в отсутствие напряжений (1', 3-6) для $n = 1$, $p = 0$ (1, 3, 5) и $p = 5$ (2, 4, 6).

1, 1' — $m_0 = 0,5$, $\omega_* = 13,62$; 2 — $m_0 = 0,5$, $\omega_* = 3,26$; 3 — $m_0 = 0,8$, $\omega_* = 5,43$; 4 — $m_0 = 0,8$, $\omega_* = 1,32$; 5 — $m_0 = 0,3$, $\omega_* = 19,07$; 6 — $m_0 = 0,3$, $\omega_* = 4,61$.

Для модели, в которой образование продукта не приводит к возникновению напряжений в частице, возможны два типа кривых $\omega(m_0)$. Высокоплотные образцы горят медленнее, чем соответствующие значению ω_* , а низкоплотные быстрее. Это связано с действием двух противоположно направленных факторов. С одной стороны, уплотнение пресовки уменьшает удельную поверхность взаимодействия, а с другой, увеличивает теплопроводность смеси в зоне реакции. Для более плотных смесей преобладает действие первого фактора, т. е. уменьшение удельной поверхности в большей степени влияет на скорость фронта, чем увеличение коэффициента теплопроводности, для высокопористых образцов — наоборот.

Полученный вывод не является следствием конкретного вида зависимости $\lambda(m)$ и имеет общий характер, обусловленный различным вкладом структурных изменений в изменение теплопроводности и удельной поверхности реакции. Следует подчеркнуть, что в реальных условиях на величину λ влияет не только пористость, но и площадь контактов, размеры и форма частиц и другие параметры [3, 4, 8]. Падение скорости горения, связанное со снижением удельной поверхности реакции, называется структурным торможением [1], а рост скорости фронта, вызванный повышением теплопроводности из-за структурных изменений, можно классифицировать как структурную активацию¹.

В условиях выраженного структурного торможения (см. рис. 1, 5) горение проходит с широкой по температуре зоной реакции, максимум тепловыделения смещен в область низких температур и глубин превращения. При сильных зависимостях $F(\eta)$ (большие значения p и n в (3)) торможение скорости фронта уменьшающейся поверхностью взаимодействия проявляется сильнее (см. рис. 1, 2, 4, 6), чем в случае малых p и n (см. рис. 1, 1', 3, 5).

Изменение параметров исходной смеси — m и r — позволяет не только варьировать скорость и структуру фронта, но и целенаправленно менять структурные характеристики сгоревшего образца. Для этого необходимо провести предварительную оценку конечного размера частиц (7), (12), контактных перешейков (8), координационного числа (10), пористости (13), удельной поверхности (14), (15) и выбрать соответствующие начальные условия. Полученные значения структурных характеристик являются предельными оценками. Как правило, на практике реализуется промежуточная ситуация, когда рост объема частиц одновременно сопровождается образованием пятен контактов и увеличением расстояния между центрами частиц. При объемных изменениях структура конечного продукта не зависит от характера горения, и полученные оценки справедливы для образцов, сгоревших в фильтрационном режиме. Обратное утверждение неверно — при описании фильтрационного горе-

¹ Не исключена возможность практической ситуации, когда обе рассмотренные причины действуют однонаправленно.

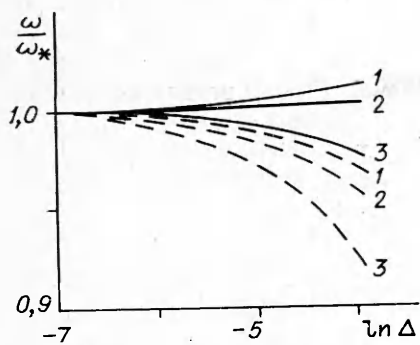


Рис. 2. Зависимость $(\omega/\omega_*) (\Delta)$ для объемной (сплошные кривые) и поверхностной (штриховые) самодиффузии.

m_0 : 1 — 0,8, 2 — 0,5, 3 — 0,3.

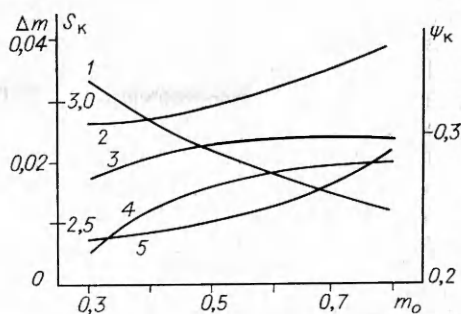


Рис. 3. Влияние начальной пористости смеси на структурные характеристики сгоревшего образца для механизмов объемной (1, 3, 5) и поверхностной (2, 4) самодиффузии при $\Delta = 10^{-2}$, $S_0 = 3,0$.

1 — Δm ; 2, 5 — ψ_k ; 3, 4 — S_k .

ния, проходящего в условиях структурных изменений, необходимо решать соответствующую задачу.

Спекание. Режимы торможения и активации возможны также для систем, где основная причина структурных изменений состоит в припекании частиц. На рис. 2 представлены зависимости скорости горения от величины $\Delta = \epsilon d_c$ для объемной и $\Delta = \epsilon d_s f$ для поверхностной самодиффузии. Масштабные значения скоростей, вычисленные в отсутствие спекания ($\epsilon = 0$), соответствуют ω_* , приведенным на рис. 1. При действии механизма объемной самодиффузии в зависимости от пористости исходной смеси припекание может приводить к увеличению (см. рис. 2, 1, 2) или уменьшению (см. рис. 2, 3) скорости фронта. Влияние на скорость горения процессов спекания, как и в случае объемных изменений, связано с действием структурных факторов на теплопроводность и удельную поверхность реакции. Для механизма поверхностной самодиффузии теплопроводность образца в силу сделанных допущений остается неизменной и спекание приводит только к структурному торможению.

Во всем исследованном диапазоне определяющих параметров скорость горения отличается от ω_* не более чем на 30%. Ярко выраженных режимов торможения и активации при твердофазном спекании нет. Горение при малых p , n проходит с узкой по температуре зоной тепловыделения, локализованной при температурах, близких к Θ_r . Эффективная энергия активации горения соответствует энергии активации химической реакции и не зависит от значений $\sigma_{c,s}$, характеризующих активацию процессов изменения удельной поверхности и теплопроводности.

Механизм поверхностной самодиффузии преобладает для мелких частиц, когда $R_0 < D_{s,s}/D_c$ [6]. Так как энергия активации поверхностной самодиффузии меньше объемной, с ростом температуры горения при прочих равных условиях роль поверхностного переноса уменьшается.

Некоторые структурные характеристики сгоревших образцов приведены на рис. 3. В отличие от случая объемных изменений при спекании структурные характеристики продукта зависят от параметров волны горения: скорости и температуры. Чем ниже скорость горения, тем больше конечный радиус контактного перешейка ψ и меньше конечная величина удельной поверхности S_k . Зависимость $S_k(m_0)$ более заметна для механизма поверхностной самодиффузии. При объемной самодиффузии уменьшение свободной поверхности одной порошинки частично компенсируется ростом их количества в единице объема. Наибольшее спекание $\Delta m = m_0 - m_k$, как следует из (18) и видно на рис. 3, 1, наблюдается для малопористых образцов. На практике структуру сгоревшего образца удобнее всего регулировать температурой горения и размером частиц. Действие первого фактора связано с различиями в общем случае энергиями активации процессов переноса и химической реакции. Меняя раз-

мер частиц, можно при необходимости осуществлять припекание в режимах поверхностной или объемной самодиффузии.

Проведенные расчеты свидетельствуют, что при изменении размера частиц в ходе взаимодействия более чем на 3—5% определяют процесс объемные изменения. Для подавляющего большинства двойных систем металл — газ увеличение размеров частиц превышает указанную величину. Например, при гидрировании или азотировании переходных металлов увеличение размера составляет 5—10%. В большинстве систем металл — азот, металл — водород в силу большей подвижности газа по сравнению с металлом увеличение реагирующих частиц не сопровождается ростом контактных перешейков. Продукты горения таких систем легко измельчаются. Скорость горения монотонно падает с ростом начальной пористости в точном соответствии со снижением теплопроводности образца.

Другая предельная ситуация может реализоваться при взаимодействии металлов и сплавов с кислородом, хлором, фтором и легкоиспаряющимися неметаллами (сера, фосфор, иод). Для ряда образующихся при этом соединений характерна меньшая подвижность неметалла по сравнению с металлом, и продукт образуется в основном на границе раздела продукт — газ. Рост размеров частиц приводит к увеличению контактных поверхностей. Зависимость скорости горения от пористости для рассматриваемого случая выражена слабее, чем при горении металлов в азоте или водороде. Для практической оценки влияния объемных изменений на скорость горения при слабой зависимости скорости реакции от глубины превращения можно использовать полученное аппроксимацией расчетов соотношение

$$u_{л}/u_{п} = [\lambda(m_{л})(1 - m_{л})/\lambda(m_{п})(1 - m_{п})]^{1/2} z_{к},$$

где индексы л, п обозначают левую и правую границы интервала изменения массовой скорости горения и начальной пористости. Погрешность полученного соотношения для $1 < z_{к} < 1, 2$ и $p, n < 3$ не превышает 20%. При больших $p, n, z_{к}$ зависимость $u(m)$ имеет качественно другой вид — с максимумом, обусловленным существенным влиянием структурного торможения в области малых m .

Как показывают расчеты (см. рис. 2), если структурные изменения определяются процессами припекания частиц, их влиянием на закономерности горения можно пренебречь. Вместе с тем, анализ припекания частиц важен для определения структурных характеристик конечного продукта. Для этого необходимо рассматривать неадиабатическую задачу. Если кинетический закон вида (2) неизвестен, можно построить диффузионную модель взаимодействия. Основная трудность такого подхода — необходимость решения неоднородной диффузионной задачи. При малой относительной величине бронированной поверхности ($N_{сг}^2/4R_0^2 \ll 1$) в первом приближении можно рассматривать одномерную диффузионную задачу, заменяя коэффициент диффузии эффективной величиной $D_{э} \approx D(1 - N_{сг}^2/4R_0^2)$, где D — истинное значение коэффициента гетеродиффузии².

В условиях структурных изменений массовая скорость горения во фронте величина постоянная. Для перехода к линейной скорости $u_{м}$ необходимо отнести к плотности образца. Скорость нормального распространения фронта по исходной смеси $u_0 = u_{м}/\rho_{м}(1 - m_0)$, скорость волны относительно продуктов реакции $u_{к} = u_{м}/\rho_{п}(1 - m_{к})$, разница $\Delta u = u_{к} - u_0$ определяет линейную скорость усадки образца в волне горения. В экспериментальной практике на фоторегистрограмме процесса горения иногда можно наблюдать две наклонные линии, отвечающие разным скоростям — одна соответствует u_0 , вторая, отображающая движение незакрепленной сгоревшей части образца, — Δu . Величина Δu может быть

² Подобное приближение используется при анализе некоторых диффузионных процессов в неоднородных средах [12].

как отрицательной, так и положительной в зависимости от того, увеличивается или уменьшается длина образца. Скорость усадки во фронте связана с нормальной скоростью горения выражением $\Delta u = u_0(\rho_n/\rho_k - 1)$, где ρ_n, ρ_k — начальная и конечная плотности образца. Полученное соотношение справедливо не только для систем металл — газ и твердофазного спекания, но и во всех других случаях, когда в зоне реакции происходит усадка.

Таким образом, структурные изменения, вызванные изменением объема реагирующих частиц и спеканием, влияют на скорость и параметры волны горения, приводя к ускорению или замедлению скорости фронта химической реакции в пористой среде. Существует и обратная связь — характеристики горения влияют на структуру образующегося продукта.

Приложение

В безразмерных переменных распространение стационарной адиабатической волны горения по цилиндрическому образцу, изменяющему свою толщину, описывается системой уравнений

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[(1-m) \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \right] + \left(\frac{a_T}{H_0 u_*} \right)^2 \frac{1}{\varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[(1-m) \varphi \frac{\partial \Theta}{\partial \varphi} \right] - \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} + \frac{1}{\gamma_T} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0, \quad (I)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \frac{1}{\omega^2} \exp \left(\frac{\Theta}{1 + \beta_T \Theta} \right) F(\eta) S_*(\eta) = \Phi_*, \quad (II)$$

где $a_T = \lambda_0/c\rho_M$ — температуропроводность; $\varphi = H/H_0$; H, H_0 — текущее и начальное значения толщины образца; $S_*(\eta) = S(\eta)R_0$; в качестве масштаба температуры выбрана температура горения T_T .

Относительное изменение толщины связано с изменением радиуса реагирующей частицы:

$$\Delta H/H_0 = \Delta \varphi \approx \Delta R/R_0 = \Delta z.$$

Отсюда с учетом (6), (7) получим

$$\varphi = z = \left[1 + \eta \left(\frac{b}{1-a} - 1 \right) \right]^{1/3}. \quad (III)$$

Дифференцируя (III), имеем

$$\partial \varphi = \frac{\Phi_*}{3} \left[\frac{b}{1-a} - 1 \right] \left[1 + \eta \left(\frac{b}{1-a} - 1 \right) \right]^{2/3} \partial \xi.$$

Подставляя полученное соотношение в (I), получим, что для одномерного рассмотрения процесса необходимо выполнение условий

$$\frac{a_T R_0 \rho_M \left[1 + \eta \left(\frac{b}{1-a} - 1 \right) \right]^{2/3}}{k(T_T) F(\eta) \exp(\Theta/1 + \beta_T \Theta) (1-m_0) [b/(1-a) - 1]} > H_0^2,$$

$$\frac{u_*^2 R_0 \rho_M [1 + \eta (b/(1-a) - 1)]^{4/3}}{a_T k(T_T) F(\eta) \exp(\Theta/1 + \beta_T \Theta) [b/(1-a) - 1]} > 1.$$

Для диффузионной кинетики ($F(\eta) \sim 1/\eta$, $k(T_T) \sim D(T_T) \rho_M/R_0$) условия, выражающие применимость одномерного подхода, можно записать в виде

$$\frac{a_T R_0^2 [b/(1-a) - 1]^{2/3}}{D(T_T) (1-m_0) [b/(1-a) - 1]} > H_0^2,$$

$$\frac{u_*^2 R_0^2 [b/(1-a)]^{4/3}}{a_T D(T_T) [b/(1-a) - 1]} > 1.$$

Подставляя в полученные выражения разумные по порядку величины значения параметров $a_T \approx 10^{-2}$ см²/с, $R_0^2 \approx 10^{-5}$ см², $T_T \approx 10^3$ К, $D(T_T) \approx 10^{-7}$ см²/с, $b/(1-a) \approx 1,1$, получим $H_0 < 10$ см, $u_* > 10^{-2}$ см/с. Проведем подобные выкладки для структурных изменений, обусловленных при спекании частиц по механизму объемной са-

модиффузии. Тогда с использованием условий (16), (18) и $\Delta\varphi \approx \psi^2/4$ получим

$$\frac{40 a_2^2}{u_*^2} \left[\frac{R_0^2 u_*^2}{40 \varepsilon D_c (T_r) a_T} \right]^{4/5} > H_0^2,$$

$$m_0 < \frac{3}{5} + \frac{3}{10} \left[\frac{40 \varepsilon D_c (T_r) a_T}{R_0^2 u_*^2} \right]^{2/5}.$$

Принимаем $D_c(T_r) \sim 10^{-9}$ см²/с, $\varepsilon \approx 10^{-3}$, $u \approx 1$ см/с, тогда $H_0 < 30$ см, $m_0 < 0.6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайкин Б. И.— В кн.: Горение и взрыв.— М.: Наука, 1977.
2. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. ФГВ, 1972, 8, 2, 202.
3. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов.— Л.: Энергия, 1974.
4. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов.— М.: Физматгиз, 1962.
5. Еремеев В. С. Диффузия и напряжения.— М.: Энергоатомиздат, 1984.
6. Гегузин Я. Е. Физика спекания.— М.: Наука, 1984.
7. Chermant J. L., Coster M., Jernot J. P. Met. et etud. sci. Rev. met., 1984, 81, 1, 5.
8. Klemens P. G. Therm. Conduct. Vol. 17. Proc. 17-th Int. Conf., Gaithersburg, Md., 15—18 June, 1981.— N. Y.— L., 1983.
9. Kuczynski G. Science of sintering, 1977, 9, 3, 243.
10. Алдушин А. П., Луговой В. Д., Мержанов А. Г. и др. Докл. АН СССР, 1978, 243, 6, 1434.
11. Шкадинский К. Г. Докт. дис. ОИХФ АН СССР, 1983.
12. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах.— М.: Наука, 1981.

Поступила в редакцию 8 /VII 1986,
после доработки — 11/V 1987

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ГОМОГЕННОГО ГОРЕНИЯ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. С. Бухарбаева, П. Г. Ицкова, А. Т. Лукьянов
(Алма-Ата)

Развитие квантовой электроники и доступность лазеров позволяют рассматривать подвод к газу большой энергии посредством поглощения лазерного излучения. Благодаря высокой монохроматичности лазерного излучения появилась возможность управлять поведением химически реагирующей системы путем избирательного воздействия на компоненты смеси [1], что приводит к различным динамическим закономерностям химических реакций [2]. В данной работе теоретически исследуется влияние селективности воздействия лазерного излучения на динамическое поведение химического реактора.

Рассматривается модель проточного гомогенного химического реактора идеального перемешивания, в котором протекает экзотермическая реакция типа $A \rightarrow B$. Газ находится в тонкой кювете, расположенной перпендикулярно лазерному лучу. Селективный характер лазерного воздействия учитывает нормированная поглощательная способность смеси $f(C)$. Если излучение резонансно поглощается добавкой буферного газа, не принимающего непосредственного участия в реакции, то $f(C) = 1$, если продуктом реакции — $f(C) = 1 - C$, исходным веществом — $f(C) = C$ [2]. Интенсивность излучения задается экспоненциальным законом $I = I_0 \exp(-r^2/r_0^2)$, где I_0 , r_0 — константы, характеризующие интенсивность и радиус пучка.