

начальных температурах T_1 и T_2

$$h^* = \left[\frac{u_{T_2} \rho_{T_2}}{u_{T_1} \rho_{T_1}} h(T_2) - h(T_1) \right] : \left(\frac{u_{T_2} \rho_{T_2}}{u_{T_1} \rho_{T_1}} - 1 \right). \quad (14)$$

Ниже приведены значения h^* , вычисленные по уравнению (14) на основании данных [6] для $p = 23,8$ МПа при различных способах учета зависимости плотности и энтальпии от температуры и давления.

h^* , кДж/кг	$\rho = \text{const},$ $h = f(T)$	$\rho = f(T),$ $h = f(T)$	$\rho = f(T),$ $h = f(T, p)$	$\rho = f(T, p),$ $h = f(T, p)$
	348	419	426	414

При расчете плотности коэффициент изотермической сжимаемости пороха $\gamma = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ принят $0,3 \cdot 10^{-3}$ МПа $^{-1}$ при $T = 273,15$ К и $0,5 \cdot 10^{-3}$ МПа $^{-1}$ при $T = 323,16$ К по аналогии с данными [7] для поливинилацетата. Учет зависимостей плотности и энтальпии пороха от давления приводит к изменению h^* в пределах 2 %, тогда как изменение величины u_{323}/u_{273} всего лишь на 1 % приведет к изменению h^* на 5 %. Кроме того, учет зависимостей $h(p)$ и $\rho(p)$ приводит к противоположным результатам и их влияние на оценки h^* частично компенсируется. Поэтому пренебрежение зависимостями $h(p)$ и $\rho(p)$ даже при высоких давлениях не приведет к существенным искажениям оценок значений тепловых параметров волны горения нитроглицериновых порохов.

Таким образом, плотность нитроглицериновых порохов сильно зависит от температуры, и это необходимо учитывать при оценке значений тепловых параметров волны горения h^* и q , а влияние зависимостей $h(p)$ и $\rho(p)$ на h^* и q нитроглицериновых порохов малосущественно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кашпоров Л. Я., Шелудяк Ю. Е., Мальцев В. М. и др. Влияние начального теплового состояния на скорость горения конденсированных систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем: Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черногоровка, 1989.— С. 18—21.
2. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел.— М.: Наука, 1974.— 292 с.
3. Зенин А. А., Нефедова О. И. О горении баллиститного пороха в широком диапазоне начальных температур // ФГВ.— 1967.— 3, № 1.— С. 45—53.
4. Зенин А. А. Процессы в зонах горения баллиститных порохов // Физические процессы при горении и взрыве.— М.: Атомиздат, 1980.— С. 68—105.
5. Сычев В. В. Дифференциальные уравнения термодинамики.— М.: Наука, 1981.— 195 с.
6. Crawford B. L., Huggett C., Daniels F. et al. Direct determination of burning rates of propellant powders // Industrial and Engng Chem. Analytical Chem.— 1947.— 19, N 9.— P. 630—633.
7. Привалко В. П. Справочник по физической химии полимеров. Свойства полимеров в блочном состоянии.— Киев: Наук. думка, 1984.— 330 с.

г. Москва

Поступила в редакцию 24/VII 1990

УДК 536.46

В. К. Смоляков

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С ЧАСТИЧНО ГАЗООБРАЗНЫМ ПРОДУКТОМ

На основе представлений механики гетерогенных сред построены модели самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, учитывающие макроструктурные превращения, связанные с различием плотностей исходных веществ и продуктов, с жидкофазным спеканием и разрыхляющим действием фильтрующегося в порах газа. Приближенными методами получены формулы для скорости горения и ко-

нечной пористости. Исследовано влияние определяющих параметров — размеров частиц, начальной пористости, диаметра образца, наличия летучих примесей и т. д. Найдены критические условия нарушения сплошности среды, при которых происходит расслоение образца.

При самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) неорганических веществ из смеси разнородных порошков часть продукта или адсорбированных на исходных частицах примесей переходит в газовую фазу. Повышение давления в пористой среде сопровождается изменением макроструктуры — пористости, размеров и формы [1, 2]. В настоящей работе исследуется изменение пористости при горении для часто встречающегося на практике случая, когда один из компонентов плавится в зоне прогрева.

Постановка задачи

Структуру смеси с более крупным легкоплавким металлом В, равномерно окруженным частицами тугоплавкого реагента А (рис. 1, а), после плавления металла представим в виде твердожидких капель радиуса R_0 (рис. 1, б). Размер элемента структуры связан с плотностями реагентов ρ_A , ρ_B и массовым содержанием А в смеси c_0 равенством

$$R_0 \approx R_B \left[1 + \frac{c_0 \rho_B}{(1 - c_0) \rho_A} \right]^{1/3}.$$

Количество частиц А, приходящихся на одну частицу В, $n_0 = c_0 \rho_B R_B^3 / [\rho_A (1 - c_0) R_A^3]$. Начиная с момента плавления одновременно с химическим взаимодействием протекают два противодействующих друг другу процесса. Первый — жидкофазное спекание твердожидких капель, вязкость которых зависит от объемной концентрации твердой составляющей. Второй — разрыхляющее действие фильтрующегося в порах газа.

Ограничиваясь качественным анализом макроструктурных превращений, рассмотрим следующую из [3] одномерную модель, включающую массовый баланс фаз, продукта и уравнения движения фаз:

$$\frac{\partial (m \rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial (m \rho_1 v_1)}{\partial x} = \mu J, \quad (1)$$

$$\frac{\partial [(1 - m) \rho_2]}{\partial t} + \frac{\partial [(1 - m) \rho_2 v_2]}{\partial x} = - \mu J, \quad (2)$$

$$\frac{\partial [(1 - m) \rho_2 \alpha]}{\partial t} + \frac{\partial [(1 - m) \rho_2 \alpha v_2]}{\partial x} = J, \quad (3)$$

$$m \rho_1 \frac{d_1 v_1}{dt} = - m \frac{\partial p}{\partial x} - \bar{F}_1 - \bar{F}_2 + \mu J (z_2 - v_1), \quad (4)$$

$$(1 - m) \rho_2 \frac{d_2 v_2}{dt} = - (1 - m) \frac{\partial p}{\partial x} + F_1 + F_2 + \frac{\partial \sigma^*}{\partial x}. \quad (5)$$

В (1)–(5) приняты следующие обозначения: m — пористость; $d_j/dt = \partial/\partial t + v_j \partial/\partial x$; v_j , ρ_j — скорости и плотности газовой ($j = 1$) и конденсированной ($j = 2$) фаз; p — давление газа; J — массовая скорость образования продукта; μ — доля газообразного продукта; $\sigma^* = (1 - m) \sigma + (1 - m) p + p_L$ — приведенное напряжение в конденсированной фазе, определяющее ту часть полного напряжения в конденсированной фазе σ , которое обусловлено передачей импульса через контактные поверхности; $p_L \approx 3\epsilon (1 - m)^2 / R_0$ — эффективное лапласово давление в конденсированной фазе, харак-

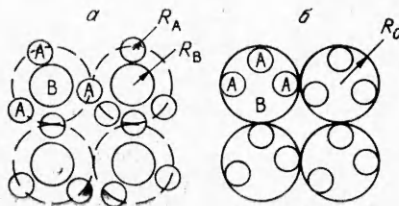


Рис. 1. Модель исходной структуры.

теризующее интенсивность спекания [4]; ε — поверхностное натяжение; α — глубина превращения по продукту.

В соответствии с [3] силы инерционного и вязкого взаимодействия фаз представим в виде

$$\begin{aligned} F_1 &\approx (1 - m) \mu J (v_2 - v_1), \\ F_2 &\approx \frac{3\mu_1}{16R_0^2} (1 - m) m (v_1 - v_2) \text{Re}C, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\text{Re} = 2\rho_1 R_0 |v_1 - v_2| / \mu_1$ — число Рейнольдса; μ_1 — вязкость газа; $C \approx \frac{4}{3m} \left[1,75 + \frac{150(1-m)}{m \text{Re}} \right]$ — коэффициент сопротивления. Плотность конденсированной фазы связана с плотностью исходной смеси ρ_c , продукта ρ_n и глубиной превращения выражением $\rho_2 = \rho_c \rho_n / [\alpha \rho_c + (1 - \alpha) \rho_n]$.

В простейшем случае ньютоновской жидкости запишем реологическое соотношение, связывающее напряжение и скорость деформации:

$$\sigma = -p - p_{\text{л}} + 2\eta \frac{\partial v_2}{\partial x}, \quad (7)$$

$\eta = \eta_*(T) f(\varphi)$ — вязкость суспензии; $\eta_*(T) = \eta_0 \exp(E_*/RT)$, η_0 , E_* — вязкость, предэкспонент и энергия активации вязкости жидкого металла; T — температура; R — газовая постоянная; $f(\varphi)$ — функция тесненности, отражающая влияние объемной концентрации тугоплавкой составляющей φ . Для стехиометрической смеси [5]

$$\varphi = \frac{\varphi_0(1 - \alpha) + \alpha \rho_c / \rho_n}{1 - \alpha + \alpha \rho_c / \rho_n},$$

φ_0 — начальное значение. Функцию $f(\varphi)$ возьмем из [4]

$$f(\varphi) = 1 / (1 - 5\varphi/2).$$

Пренебрегая энергией движения фаз, диссипативным тепловыделением и теплообменом с окружающей средой, уравнение сохранения энергии представим в виде

$$[c_1 \rho_1 m + (1 - m) c_2 \rho_2] \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + QJ - [c_1 \rho_1 m v_1 + (1 - m) c_2 \rho_2 v_2] \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (8)$$

где c_1 — теплоемкость газа; $c_2 = c_n \alpha + c_c (1 - \alpha)$, c_n , c_c — теплоемкости конденсированной фазы, продукта и смеси; $\lambda \approx \lambda_0 (1 - m)$ — коэффициент теплопроводности; Q — тепловой эффект реакции. Для смеси с плавящимся компонентом, массовое содержание которого $(1 - c_0)$, теплоемкость смеси

$$c_c = c_k + (1 - c_0) L_{\text{пл}} \delta(T_{\text{пл}} - T),$$

$L_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}$ — теплота и температура плавления; $\delta(T_{\text{пл}} - T)$ — дельта-функция; λ_0 , c_k — константы.

Скорость химического превращения опишем одной эффективной брутто-реакцией

$$\frac{d_2 \alpha}{dt} = k(T) F(\alpha), \quad (9)$$

где $k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 , E — константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции; $F(\alpha)$ — кинетический закон.

Давление и плотность газа связаны уравнением состояния

$$p = \rho_1 RT / M, \quad (10)$$

M — молекулярная масса газа.

При достаточном удалении зоны реакции от торцов образца, через которые совершается газообмен, распространение волны горения можно рассматривать как квазистационарный процесс [6]. Для изучения таких

режимов перейдем к системе координат $\tau = t$, $z = x - x_0 \int_{t_0}^t u dt$. С точностью $x_*/l_{1,2} \ll 1$, где $x_* \sim a/u$ — толщина фронта; a — температуропроводность; u — скорость горения; l_1, l_2 — расстояние от зоны горения до горячего и холодного торцов, уравнения (1) — (5), (8), (9) и граничные условия к ним представим в виде

$$\frac{d}{dz} [m\rho_1(u + v_1)] = \mu J, \quad (11)$$

$$\frac{d}{dz} [(1 - m)\rho_2(u + v_2)] = -\mu J, \quad (12)$$

$$\frac{d}{dz} [1 - m)\rho_2\alpha(u + v_2)] = J, \quad (13)$$

$$m\rho_1(u + v_1) \frac{dv_1}{dz} = -m \frac{dp}{dz} - F_1 - F_2 + \mu J (v_2 - v_1), \quad (14)$$

$$(1 - m)\rho_2(u + v_2) \frac{dv_2}{dz} = -(1 - m) \frac{dp}{dz} + F_1 + F_2 + \frac{d\sigma_*}{dz}, \quad (15)$$

$$[c_1\rho_1m(u + v_1) + (1 - m)c_2\rho_2(u + v_2)] \frac{dT}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{dT}{dz} \right) + QJ. \quad (16)$$

$$(u + v_2) \frac{d\alpha}{dz} = k(T) F(\alpha), \quad (17)$$

$$\begin{aligned} z = -l_2: v_2 = 0, T = T_0, m = m_0, \alpha = 0, p = p_0; \\ z = l_1: \alpha = 1, p = p_0, dT/dz = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

Интегрируя (11) — (13) с учетом (18), получим

$$(1 - m)\rho_2(u + v_2)(1 + \alpha\mu) = (1 - m_0)\rho_c u = (1 - m_K)\rho_K(u + v_{2K})(1 + \mu), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} m\rho_1(u + v_1) = m_0\rho_0(u + v_{10}) + \frac{(1 - m_0)\rho_c u \alpha \mu}{1 + \alpha \mu} = m_K\rho_K(u + v_{1K}) - \\ - \frac{(1 - m_0)\rho_c u \mu (1 - \alpha)}{(1 + \mu)(1 + \alpha \mu)}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$J = (1 - m_0)u\rho_c \frac{d}{dz} \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha \mu} \right), \quad (21)$$

где индексы 0, K характеризуют значения величин на холодном и горячем торцах образца.

Интегрирование уравнения (16) с учетом (19) — (21) в предположении независимости теплового эффекта от температуры $c_H = c_K(1 + \mu) - c_1\mu$ дает конечную температуру

$$T_T = T_0 + \frac{\rho_c u (1 - m_0) [Q/(1 + \mu) - L_H(1 - c_0)]}{c_1 m_0 \rho_0 (u + v_{10}) + c_K \rho_c (1 - m_0) u}. \quad (22)$$

Анализ уравнений сохранения импульса в фазах показывает [5], что при выполнении условия

$$k(T_T) < \frac{150\mu_1(1 - m)^2(1 + \mu)^2}{4m^2R_0^2(1 - m_0)\rho_c\mu}$$

можно пренебречь источниковыми и инерционными членами. Уравнение сохранения импульса в газовой фазе сводится к уравнению стационарной фильтрации в форме закона Дарси

$$\frac{dp}{dz} = \frac{3\mu_1(1 - m)}{16R_0^2} \text{Re } C (v_2 - v_1), \quad (23)$$

а сумма уравнений (14), (15) дает уравнение равновесия

$$\frac{d}{dz} [(1 - m)\sigma + p_L - pm] = 0. \quad (24)$$

Интегрируя (24) с учетом того, что на торцах задано давление p_0 , и используя реологический закон (7), имеем

$$\frac{dv_2}{dz} = \frac{p - p_0 - p_{II}m}{2\eta(1-m)}$$

Вычисляя скорость деформации dv_2/dz из (19), получим выражение

$$\frac{dm}{dz} = \frac{[\rho_{II}(1+\mu) - \rho_c] \rho_2(1-m)}{\rho_c \rho_{II}(1+\alpha\mu)} \frac{d\alpha}{dz} + \frac{(p - p_0 - p_{II}m)(1-m) \rho_2(1+\alpha\mu)}{2\eta(1-m_0)u\rho_c}, \quad (25)$$

определяющее изменение пористости в результате совместного действия всех исследуемых факторов — жидкофазного спекания, разрыхляющего действия фильтрующегося газа и изменения объема конденсированной фазы при химическом превращении.

Таким образом, система уравнений (16), (17), (23), (25) с граничными условиями (18) и соотношениями (19) — (21) полностью определяют горение в условиях изменяющейся пористости.

Решение задачи и анализ результатов

В силу $l_1, l_2 \gg x_*$ основное сопротивление фильтрации газа приходится на холодную и горячую части образца, поэтому давление во фронте p_* можно считать постоянным.

При разгрузке давления только через исходную смесь ($v_{IK} = 0, \alpha = 0$)

$$v_{10} = \frac{m_R \rho_R u}{m_0 \rho_0} - \frac{(1-m_0) \rho_c u \mu}{(1+\mu) m_0 \rho_0} - u \approx - \frac{(1-m_0) u \rho_c}{m_0 \rho_0 (1+\mu)} - u.$$

Для $\rho_0 \sim 1$ кг/м³, $\mu \sim 0,05$, $\rho_c \sim 5 \cdot 10^3$ кг/м³, $u \sim 10^{-2}$ м/с, $v_{10} \leq 10$ м/с, а число Рейнольдса при $\mu_1 \sim 10^{-5}$ Па·с и эффективном размере смеси двух порошков [7]

$$R_* = \frac{R_A R_B [c_0 \rho_B + (1-c_0) \rho_A]}{c_0 \rho_B R_B + (1-c) \rho_A R_A} \sim 10^{-5} \text{ м}$$

не превосходит 20. Проведенная оценка позволяет пренебречь турбулентной составляющей коэффициента сопротивления и записать уравнение фильтрации для холодной части образца

$$\frac{dp}{dz} = \frac{150(1-m_0)^2 \mu_1 u}{4m_0^3 R_*^2} \left[1 + \frac{(1-m_0) \rho_c \mu}{m_0 \rho_1 (1+\mu)} \right] \approx \frac{150(1-m_0)^2 \mu \mu_1 \rho_c R T_0}{4m_0^3 R_*^3 p M (1+\mu)}. \quad (26)$$

В линейном приближении решение (26), определяющее давление газа во фронте при истечении только через исходную смесь:

$$p_{*0} \approx p_0 + \frac{150(1-m_0)^3 \rho_c \mu \mu_1 u l_2}{4m_0^3 R_*^2 (1+\mu) \rho_0}. \quad (27)$$

При истечении газа через продукты

$$v_{IK} \approx \frac{(1-m_0) \rho_c u \mu T_r}{m_R \rho_0 T_0 (1+\mu)} - u \sim 30 \text{ м/с},$$

что также позволяет пренебречь турбулентным сопротивлением. Решение уравнения фильтрации через продукты ($v_{10} = 0, T = T_r$) в линейном приближении:

$$p_{*K} \approx p_0 + \frac{150(1-m_R)^2 (1-m_0) \mu \mu_1 \rho_c u T_r l_1}{4m_R^3 R_0^2 \rho (1+\mu) T_0}. \quad (28)$$

Решения (27), (28) справедливы, когда вторые слагаемые в правых частях меньше p_0 , т. е. при небольших длинах фильтрации и не слишком малых давлениях. Например, если $p_0 = 10^6$ Па, то $l_1 < 10^{-1}$ м

($\alpha_* \sim 10^{-3}$ м). Сравнивая (27) и (28), получим, что $p_{*0} \approx p_{*к}$, если

$$\frac{(1 - m_0)^2 u_2 l_2}{m_0^3 R_*^2} \approx \frac{(1 - m_k)^2 u_1 T_{г1} l_1}{m_k^3 R_0^2 T_0},$$

где u_1, u_2 — скорости горения при истечении газа через продукты и через исходную смесь.

В случае достаточно длинных образцов газообмен осуществляется через боковую поверхность. Для $l_1 - l_2 \approx d/2$, где d — диаметр образца, при выполнении неравенства

$$\frac{(1 - m_0)^2 m_k^3 R_0^2 T_0 u_2}{m_0^3 (1 - m_k)^2 R_*^2 T_{г1} u_1} < 1 \quad (29)$$

газ вытекает в основном через исходную смесь.

Анализ правой части (25) для характерных значений величин $\eta(T_{г1}) \sim 10^{-3}$ Па·с, $\varepsilon \sim 1$ Н/м, $\rho_c \sim \rho_{п1} \sim 5 \cdot 10^3$ кг/м³, $p_0 \sim 10^6$ Па, $u \sim 10^{-2}$ м/с, $a \sim 10^{-5}$ м²/с показывает, что второе слагаемое в правой части (25) в начальный момент на несколько порядков больше первого, т. е. в начальный момент изменение пористости происходит в результате совместного действия спекания и разрыхления, при этом глубина превращения практически равна нулю. После быстрого установления примерного равновесия между силами спекания и разрыхления изменение пористости происходит в процессе химического взаимодействия реагентов. Однако поскольку для большинства смесей $\varphi_0 \sim 0,3$ и критическая глубина превращения α_* , при которой теряется текучесть, мала (для выбранной функции стесненности $\alpha_* \sim 0,4$), то дальнейшее изменение пористости будем связывать только с разницей плотностей. Таким образом, на начальном этапе из условия равновесия

$$p_* - p_0 - p_{л} m_{к0} = 0, \quad (30)$$

которое следует из (25), необходимо найти $m_{к0}$ — пористость после установления равновесия между спеканием и разрыхлением; давление газа во фронте p_* задано формулами (27), (28). На втором этапе изменение пористости определяется из (25) для $\eta = \infty$ при условии $\alpha = 0$, $m = m_{к0}$:

$$m = 1 - (1 - m_{к0}) [1 + \alpha(\rho_c - \rho_{п1})/\rho_{п1}] / (1 + \alpha\mu). \quad (31)$$

Конечная пористость образца

$$m_k = 1 - (1 - m_{к0}) \rho_c / [\rho_{п1} (1 + \mu)]. \quad (32)$$

Используя представления об узости зоны реакции [8], из (16), (17) с учетом соотношений (19) — (21) для $F(\alpha) = 1 - \alpha$, $\alpha = 0$, $m = m_{к0}$ найдем скорость горения

$$u^2 = \frac{\lambda_0 D(T_{г1}) R T_{г1}^2 (1 - m_{к0})^2 (1 + \mu)}{Q \rho_c R_0^2 E B_1 (1 - m_0)^2}, \quad (33)$$

$$B_1 = \begin{cases} \frac{\rho_{п1}}{\rho_c - \rho_{п1}} \ln \frac{\rho_c}{\rho_{п1}}, & \rho_c \neq \rho_{п1}, \\ 1, & \rho_c = \rho_{п1}, \end{cases} \quad (34)$$

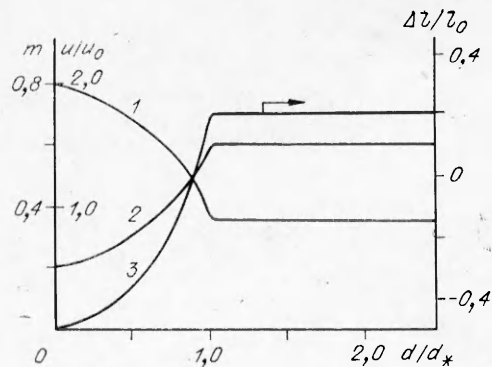
где $D(T_{г1})/R_0^2$ — скорость химической реакции при температуре горения в диффузионном приближении. Значения u_1, u_2 определяются величиной $m_{к0}$, которая различна при истечении газа через исходную смесь и продукты.

Из (30) найдем $m_{к0}$ для фильтрации газа через смесь:

$$m_{к0} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{(1 - m_0)^3 d A_1}{m_0^3 R_*^2}}, \quad (35)$$

$$A_1 = \frac{25 \rho_c \mu_1 R_0}{4 (1 + \mu) \rho_0 \varepsilon} \sqrt{\frac{\lambda_0 D(T_{г1}) R T_{г1}^2 (1 + \mu)}{Q \rho_c R_0^2 E B_1}}.$$

Рис. 2. Зависимости средней скорости горения (1), конечной пористости (2) и относительного удлинения (3) от диаметра образца; u_0 — скорость горения без учета структурных превращений.



При истечении газа через продукты $m_{к0}$ определяется из уравнения

$$A_1 \frac{(1+\mu)^2 \rho_c^2 T_1 d}{R_0^2 \rho_n^2 T_0} = \frac{m_{к0}}{1-m_{к0}} \left[1 - (1-m_{к0}) \frac{\rho_c}{\rho_n (1+\mu)} \right]^3. \quad (36)$$

Для характерных значений определяющих параметров $\rho_c/\rho_n \sim 0,8$, $\mu_1 \sim 0,05$, $a = \lambda_0/\rho_c c_k \sim 10^{-5}$ м²/с, $d \sim 2 \cdot 10^{-2}$ м, $D(T_1)/R_0^2 \sim 1$ с⁻¹, $RT_1^2 c_k/QE \sim 0,1$, $T_1/T_0 \sim 10$, $R_0 \approx R_* \sim 10^{-5}$ м получим $B_1 \approx 1,1$, $A_1 \approx 10^{-10}$ м.

В силу сделанных допущений величина $m_{к0}$ и конечная пористость m_k при истечении газа через продукты не зависят от m_0 . Для перечисленных значений параметров $m_{к0} \approx 0,45$, $m_k \approx 0,54$. Конечная пористость при газообмене через продукты может изменяться в интервале $0 < m_k < 1$.

При разгрузке давления через исходную смесь, как видно из (35), существуют критические значения параметров, в частности m_0 , R_* , d , при которых решения не существует. Это означает, что при таких параметрах пористая среда теряет сплошность. В ней появляются перпендикулярные направлению распространения волны горения отслоения (трещины), через которые проходит газообмен. Физически появление трещин обусловлено невозможностью релаксации возникающих напряжений при заданных параметрах реологического закона, когда скорость деформации материала не может ограничить нарастание напряжений. Для указанных параметров критическое значение начальной пористости, при котором нарушается сплошность $m_* \approx 0,3$. Смена направления истечения газа при тех же параметрах происходит при начальной пористости $m_0^* \approx 0,37$. Если $m_0 > m_0^*$, газообмен осуществляется через исходную смесь, если $m_0 < m_0^*$ — через продукты. Следует отметить, что из-за неучета твердофазного спекания продуктов за фронтом величина m_0^* завышена. На практике, по видимому, $m_0^* < m_*$, т. е. нарушение сплошности с уменьшением m_0 более вероятно, чем смена направления истечения газа.

Диаметр образца (длина зоны фильтрации), при котором нарушается сплошность,

$$d_* = \frac{R_*^2 m_0^3}{4A_1 (1-m_0)^3}.$$

На основе формул (33) — (36) можно построить качественную зависимость скорости горения, конечной пористости и изменения длины образца $\Delta l/l_0 \sim (m_k - m_0)/(1 - m_0)$ [9] от диаметра. В интервале $d < d_*$ рост d сопровождается увеличением m_k , $\Delta l/l_0$ и уменьшением скорости (рис. 2). При достижении $d = d_*$ во фронте горения возникает трещина, через которую проходит разгрузка давления. По мере удаления фронта от трещины газообмен осуществляется через продукты. Так происходит до тех пор, пока повышение давления во фронте не приведет к новой трещине. Критическое давление для образования трещины

$$p^* \approx p_0 + \frac{150 (1-m_0)^3 \rho_c \mu_1 u_2 d_*}{4m_0^3 R_*^2 \rho_0 (1+\mu)}.$$

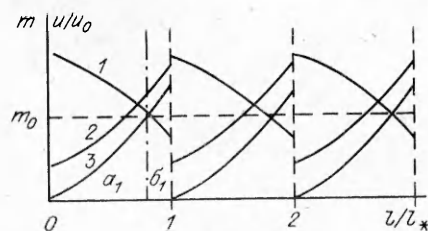


Рис. 3. Изменение локальной скорости (1), конечной пористости (2) и пористости $m_{к0}$ (3) по длине образца.

Сравнивая величину p^* с давлением при истечении через продукты, найдем расстояние между трещинами

$$l_* \approx \frac{m_k^3 R_0^2 T_0}{8A_1 (1 - m_k)^2 (1 - m_{к0}) (1 - m_0) T_r},$$

где величины m_k , $m_{к0}$ определены из выражений (32), (36), что для используемых в оценках величин дает $l_* \approx 0,018(1 - m_0)$.

Дальнейшее увеличение диаметра не приводит к изменению расстояния между трещинами, удлинения, средней пористости и средней скорости горения. Построенные зависимости рис. 2 качественно соответствуют наблюдаемым в экспериментах [10] по горению систем с летучими примесями. При $d > d_*$ локальные значения скорости горения и пористости изменяются по длине образца колебательным образом. Длина одного периода колебаний равна l_* (рис. 3). В области a_1 , где спекание превалирует над разрыхлением, $m_{к0} < m_0$; в области b_1 , наоборот, преобладает разрыхляющее действие газа. Относительные размеры областей зависят от начальной пористости: чем меньше m_0 , тем заметней разрыхление и больше область b_1 . В то же время расстояние между трещинами, определяющее период колебаний, уменьшается. С увеличением m_0 растет l_* , область b_1 уменьшается и при $m_0 \geq 0,5$ исчезает. Средняя величина m_k в этом случае ($\rho_c/\rho_n \leq 1$) меньше исходной пористости.

Трещина появляется в месте наибольшей податливости материала. Для рассматриваемого случая это место плавления металла, где вязкость твердой жидкой суспензии минимальна. Как известно из практики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, плавление одного из компонентов достаточно для формирования самоподдерживающегося режима, поэтому для оценок горение свежей порции смеси, на границе которой имеется жидкий металл, можно рассматривать без учета теплового потока от продуктов через трещину. В общем случае необходимо учитывать тепловое сопротивление трещины. Для корректного описания процесса следует помнить, что на длине l_* должна сформироваться квазистационарная волна, т. е. должно быть выполнено условие $l_* \gg x_*$.

На практике для получения химических соединений в виде легко разрушаемых конгломератов, необходимо использовать высокоплотные образцы с мелкодисперсными реагентами. Для получения однородных по структуре образцов целесообразно использовать крупные порошки в прессовках малого диаметра и большой пористости.

Проведенный анализ относится к исходной структуре, образованной частицами близких размеров. На практике, особенно при синтезе карбидов и боридов, размеры порошков могут отличаться на порядки. В этом случае анализ структурных превращений необходимо проводить с учетом различных условий формирования твердой жидких капель [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора.— Черноголовка, 1978.— 11 с.— (Препр./АН СССР. ОИХФ; Т04590).
2. Найбороденко Ю. С., Касацкий Н. Г. и др. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем.— Черноголовка, 1980.— С. 74—77.
3. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред.— М.: Наука, 1987.— Т. I.— 464 с.

4. Скорород В. В. Реологические основы теории спекания.— Киев: Наук. думка, 1972.— 149 с.
5. Смоляков В. К. Горение гетерогенных систем, образующих конденсированные продукты, в условиях макроструктурных превращений.— Тюмень, 1990.— 44 с.— Деп. в ВИНТИ 27.06.1990, № 3672-В90.
6. Алдушин А. П., Ивлева Т. П. и др. Распространение фронта горения в пористых металлических образцах при фильтрации окислителя // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.— С. 245—252.
7. Гольдштик М. А. Процессы переноса в зернистом слое.— Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1984.— 163 с.
8. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.— 492 с.
9. Смоляков В. К. Влияние структурных изменений на горение прессовок металлических порошков в газе // ФГВ.— 1988.— 24, № 3.— С. 18—26.
10. Филоенко А. К., Бунин В. А., Вершинников В. И. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов // Хим. физика.— 1982.— № 2.— С. 260—264.

г. Новокузнецк

Поступила в редакцию 16/IV 1991,
после доработки — 8/VIII 1991

УДК 536.46 : 532.5 : 621.762

Л. М. Буцацкий, С. И. Худяев, Г. В. Шкадинская

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА В УСЛОВИЯХ ПРЕССОВАНИЯ

Численно решается сформулированная задача о распространении волны горения по пористому порошковому материалу, находящемуся под внешним механическим давлением. Показаны возможности существования различных типов волны изменения пористости, распространяющейся вслед за волной горения. Пористость в такой волне в зависимости от отношения характерных времен реакции и уплотнения может возрастать, уменьшаться, иметь один или два экстремума, поэтому возможны различные типы структуры волны изменения вязкости. При малых давлениях наблюдается режим «отрыва» в пространстве процесса уплотнения от быстро бегущей тепловой волны. Установлен факт стабилизации неустойчивого горения приложением внешнего постоянного во времени давления.

Настоящая работа посвящена численному исследованию задачи о распространении волны горения по порошковому материалу, находящемуся под внешним давлением. Подробно описанная в [1] формулировка модели учитывает наиболее существенные черты изучаемого процесса: изменение реологического поведения исходной шихты и продуктов реакции в различных температурных зонах, зависимость этих свойств, а также теплопроводности λ и плотности ρ образца от пористости, малость критериев Le и Re . С учетом сделанных предположений и допущений система уравнений для расчетов выглядит следующим образом:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - c\rho v \frac{\partial T}{\partial z} + Q\Phi(a, T), \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (a\rho) + \frac{\partial}{\partial z} (a\rho v) = -\Phi(a, T) = -k_0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \varphi(a), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v) = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \sigma_z}{\partial z} = 0, \quad (4)$$

$$\sigma_z = \eta(a, T) \frac{\partial v}{\partial z}, \quad (5)$$

$$\rho = (1 - \Pi) [a/R_1 + (1 - a)/R_2]^{-1}, \quad (6)$$

$$\lambda = \lambda_0 \psi(\Pi); \quad \psi(\Pi) = (1 - \Pi + \Pi_0)^\alpha - \Pi_0, \quad (7)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_2}{RT}\right) f(\Pi), \quad f(\Pi) = \frac{(1 - \Pi + \Pi_0)^m - \Pi_0}{(1 - \Pi) (\Pi/\Pi_0)^k}$$