

ИМПУЛЬСНО-ОЧАГОВЫЙ ХАРАКТЕР ФРОНТА СВС-ПРОЦЕССА

Г.Н.Леонов

Общепринято за основу механизма распространения волны горения СВС-процесса брать тепловую модель горения к-систем, но с учетом сохранения к-фазы за фронтом волны. Это правомерно, так как СВС-процесс имеет тепловую природу и возникает в результате тепловыделения за счет взаимодействия, т.е. химической реакции, компонентов исходной смеси, и теплопередачи от горячих слоев к холодным. В рамках моделей механики сплошных сред процессы переноса тепла описываются уравнением теплопроводности, т.е. уравнением в частных производных параболического типа, с учетом функции тепловыделения. В одномерной постановке его можно записать

$$c_{\Sigma} \rho_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + F(\tau, x).$$

Здесь: c_{Σ} - удельная теплоемкость СВС-смеси; ρ_{Σ} - удельная плотность СВС-смеси; λ_{Σ} - удельная теплопроводность СВС-смеси; x - координата; τ - время.

Функция $F(x, \tau)$ определяет тепловыделение. В СВС-процессе источником тепла является химическая реакция синтеза с экзотермическим эффектом

$$F(x, \tau) = Q \cdot k \cdot e^{-\frac{E}{RT(x, \tau)}},$$

здесь: Q - тепловой эффект реакции; k - множитель, учитывающий полноту химического превращения; E - энергия активации; R - универсальная газовая постоянная.

Если учитывать теплопотери, то в уравнение необходимо добавить член, это учитывающий

$$F_{\text{отв}}(x, \tau) = -\alpha(T - T_{cp}),$$

здесь: α - коэффициент теплоотдачи; T_{cp} - температура среды.

В итоге, в рамках теплового подхода получается уравнение распределение тепла в СВС-процессе

$$c_{\Sigma} \rho_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q \cdot k \cdot e^{-\frac{E}{RT(x, \tau)}} - \alpha(T - T_{cp})$$

В рамках моделей сплошных сред параметры уравнения $\tilde{n}_{\Sigma}, \lambda_{\Sigma}, \rho_{\Sigma}, \alpha, k, Q$ и E предполагаются изначально известными.

Краевые условия для одномерной постановки будут иметь вид:

$$\begin{cases} \tau = 0 : T(0, x) = T_0, 0 \leq x \leq l \\ x = l, T(\tau, l) = T_{cp}. \end{cases}$$

Здесь l - длина исходного образца.

Однако данная модель построена в предположении сплошности к-фазы, т.е. предполагается гомогенность, однородность и анизотропность вещества перед фронтом СВС-процесса, что не соответствует реальным материалам СВС. Исходные СВС-материалы представляют собой смесь порошков различной природы и размеров, т.е. к-фаза представляет собой гетерогенную, пористую среду. Теплофизические характеристики таких материалов могут значительно отличаться от соответствующих характеристик исходных материалов. Процесс теплопереноса в гетерогенных, пористых средах значительно сложнее, по сравнению с однородными, сплошными средами. Следовательно, теплофизические характеристики необходимо находить экспериментальным путем в каждом отдельном случае смеси СВС-материала.

Вследствие гетерогенности, т.е. физической и химической неоднородности исходной смеси перед фронтом СВС-процесса, эти неоднородности наблюдаются и во фронте СВС-процесса. Следовательно, в принципе нельзя говорить о равномерном распределении температуры в плоскости, перпендикулярной оси x , а сам фронт СВС нельзя представлять в виде некоторой идеальной математической плоскости. В основе СВС-процесса, как и при горении к-систем, лежат химические превращения. Поэтому, по мере роста температуры в конкретной области исходной смеси, одновременно могут осуществляться все возможные реакции. Но наибольшей вероятностью будут проходить те реакции, у которых наименьшая энергия активации.

Гетерогенность, т.е. физическая и химическая неоднородность исходной смеси, автоматически приводит к неоднородности различных физико-химических процессов в зоне

фронта волны СВС и за ним. Начало реакций СВС при повышении температуры может начаться только в области контакта компонент смеси, из-за чего реакция и, соответственно, энерговыделение при химическом взаимодействии начинается импульсно в отдельных очагах фронта СВС, т.е. в местах контакта реагирующих веществ. Энерговыделение в области контакта-очага происходит наподобие теплового взрыва, однако без ударных явлений, характерных для взрывных химических реакций. Все это определяет импульсно-очаговый механизм во фронте СВС-процесса. Число очагов во фронте СВС будет определяться размером и числом исходных компонент, в основном, компонент, которые первыми переходят в жидкое состояние, т.е. имеют меньшую температуру плавления.

При этом в волне СВС-процесса можно выделить две зоны с различными режимами СВС-процесса. Первый режим можно выделить от начальной температуры \dot{O}_i до неко-

торой температуры \dot{O}^* , близкой к максимально возможной. Этот режим можно назвать тепло-кинетическим режимом, т.к. он характеризуется чисто тепловыми процессами и кинетикой происходящих реакций синтеза. Второй режим начинается за фронтом СВС-процесса, где процесс передачи тепла практически не играет никакой роли. В этом режиме лимитирующим процессом является процесс взаимной диффузии компонент и последующие химические реакции между ними. Этот режим можно назвать диффузионно-кинетическим режимом СВС.

Структура конечного СВС-материала при таком механизме СВС-процесса будет определяться расположением тугоплавкого компонента исходной смеси, структурой пористого пространства легкоплавких компонент. При этом до фронта СВС-процесса исходный материал является сыпучим материалом, а реакция синтеза может проходить лишь в точках контакта разнородных по своей природе частиц исходного материала. Химическая реакция происходит и за фронтом СВС-процесса, полученный материал при этом будет иметь губчатую структуру практически с той же пористостью, что и перед фронтом СВС-процесса.

Процесс диффузии веществ, находящихся в конденсированном состоянии, является медленным процессом и в сильной мере определяется текущей температурой зоны контакта разнородных веществ. В зоне кон-

такта необходимо учитывать оксидные пленки, которые всегда имеют мелкие частицы. При этом оксидная пленка алюминия (для СВС-материала $Ni+Al$) Al_2O_3 имеет более высокую температуру плавления, по сравнению с чистым алюминием, т.е. алюминий в расплавленном состоянии будет заключен в оболочку из Al_2O_3 . За фронтом СВС-процесса, т.е. при диффузионно-кинетическом режиме можно в некоторой степени регулировать свойства СВС-материала путем резкого охлаждения и последующего нагрева. В общем, после прохождения фронта СВС-процесса при естественном, а не принудительном охлаждении полученное тело будет как бы «дозревать», вследствие медленного процесса взаимного проникновения компонент за счет диффузии и последующей химической реакции между ними.

Описанный механизм СВС-процесса показывает, что получаемый материал имеет сложную структуру, физически и химически является неоднородным материалом. Однако построить полную математическую модель, описывающую очагово-пульсационный режим, чрезвычайно сложно. Причин для этого несколько. Прежде всего, в силу неполноты данных по целому ряду параметров и констант. В частности, нет точного описания гетерогенной, пористой структуры к-фазы, кроме ее интегральной характеристики – пористости. Но можно описать интегрально процесс теплопередачи тепла и оценить суммарный коэффициент теплопроводности, что было показано выше. Однако, при переходе на уровень размеров частиц компонент исходной смеси возникают проблемы с описанием теплопередачи от частицы к частице, имеющих различную природу и размеры. При этом каждая из частиц имеет оксидную пленку со сложным физическим строением. Да и сами частицы реально имеют не только различные размеры, но и форму. Локальные теплопроводящие свойства в области отдельных очагов начала СВС-процесса могут существенно изменяться. В частности, на поверхностях контакта между частицами могут образовываться термические мостики со скачками температур. Для детального и полного описания химической реакции за фронтом СВС-процесса, т.е. в диффузионно-кинетическом режиме необходимо точно знать коэффициенты диффузии. Перечень неполноты знаний о процессах и параметрах можно продолжить. Но и этого достаточно, чтобы сделать

ИМПУЛЬСНО-ОЧАГОВЫЙ ХАРАКТЕР ФРОНТА СВС-ПРОЦЕССА

вывод о сложности создания полной модели СВС-процесса во фронте, где градиенты температур весьма велики. В тоже время моделирование процессов в отдельно взятом очаге не представляет особой сложности. Однако обобщение модели одного очага на всю их совокупность во фронте СВС-процесса весьма затруднено. В частности, это связано с тем, что во фронте СВС-процесса с его большими градиентами температур, динамической будет структура материала. Во фронте СВС-процесса действующими силами будут являться силы избыточного капиллярного давления, возникающие на вогнутых и выгнутых поверхностях твердых и жидких частиц пористого материала. Кроме того, важную роль на процессы взаимной диффузии, помимо оксидных пленок, может играть рекристаллизация на границах соприкасающихся частиц. Перечень проблемных вопросов, исходящих во фронте СВС-процесса и непосредственно за ним можно продолжить, поэтому экспериментальные исследования совместно с феноменологическим подходом, является основным при создании новых и изучении уже имеющихся СВС-материалов.

Выводы.

1. Применение тепловой теории горения к волне горения СВС-процесса дает качественную картину.
2. Гетерогенность исходного вещества определяет импульсно-очаговый характер фронта волны горения и тепловыделения СВС-процесса.
3. Во фронте волны горения СВС-процесса в зоне значительных градиентов температур можно говорить о теплокинетическом характере протекающих процессов синтеза, а за фронтом волны горения определяющим является диффузионно-кинетический характер протекающих процессов синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черногловка, 2000. - 239 с.
2. Ивлева Т.П., Мержанов А.Г. Трехмерные волны твердопламенного горения при наличии теплопотерь. XIII симпозиум по горению и взрыву. Тезисы докладов, Черногловка, 2005. - С.38