

А. П. АЛДУШИН, А. Г. МЕРЖАНОВ, Б. И. ХАЙКИН

**РЕЖИМЫ ПОСЛОЙНОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ
ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 X 1973)

К числу малоизученных видов горения, представляющих значительный интерес (¹⁻³), относится горение в газообразном окислителе образцов, спрессованных из порошков металлов. Экспериментальные результаты, полученные при сжигании переходных металлов в газообразном азоте, обсуждались в работе (⁴), где отмечалось, что одним из основных факторов, определяющих процесс горения, являются условия фильтрационного подвода окислителя в зону реакции. Теоретические исследования, направленные на выяснение закономерностей распространения фронта экзотермической реакции в рассматриваемых системах, в настоящее время отсутствуют. В данной работе путем анализа упрощенной модели исследуются качественные особенности горения пористых металлических образцов и устанавливаются возможные режимы протекания процесса.

Рассматривается одномерная постановка задачи в предположении, что подача окислителя осуществляется только через холодный торец образца — остальные поверхности являются газонепроницаемыми (такая ситуация может быть реализована экспериментально путем бронирования соответствующих поверхностей (⁴)). При горении в чистом окислителе (продукты реакции являются конденсированными) подвод газообразного реагента осуществляется фильтрацией газа по порам образца, возникающей из-за разности давлений в зоне реакции и во внешней среде. Система уравнений, описывающая распространение фронта экзотермической реакции в рассматриваемом случае, имеет вид:

$$c\rho(\partial T/\partial t)=\lambda(\partial^2T/\partial x^2)-c_r\rho_r(\partial T/\partial x)v_\Phi+Q\rho_m(\partial \eta/\partial t), \quad (1)$$

$$\partial \rho_r/\partial t=-\partial(\rho_r v_\Phi)/\partial x-\mu \rho_m(\partial \eta/\partial t), \quad (2)$$

$$\partial \eta/\partial t=k_0 \exp(-E/RT)f(\eta)p^\nu=W(T, \eta, p), \quad (3)$$

$$p=(\rho_r RT)/m, v_\Phi=-k_\Phi(\partial p/\partial x). \quad (4)$$

Здесь x — координата вдоль образца, t — время, T — температура, ρ_m — исходное содержание металла в единице объема образца, ρ — плотность образца, ρ_r — количество газа в единице объема среды, c , c_r — теплоемкости конденсированной фазы и газа, λ — коэффициент теплопроводности, Q — тепловой эффект на 1 г металла, v_Φ — скорость фильтрации, m — пористость образца, k_Φ — коэффициент фильтрации, η — глубина превращения металла, W — скорость реакции, k_0 — предэкспонент, E — энергия активации, ν — показатель скорости реакции по давлению, μ — весовой стехиометрический коэффициент по окислителю. Функция $f(\eta)$ определяет зависимость скорости реакции от глубины превращения. Конкретный вид кинетической функции $f(\eta)$ (который может быть самым различным) не является принципиальным для настоящего анализа при условии, что зависимость скорости от глубины превращения существенно более слабая, чем от температуры, что и предполагается в дальнейшем.

Для определенности будем считать, что скорость реакции степенным образом зависит от толщины слоя продукта (⁵) и, следовательно, от глубины превращения:

$$f(\eta)=(\sigma+\sigma_n)^{-n}, \quad \eta_n \ll 1, \quad 0 \leq \eta < 1, \quad f(1)=0.$$

При записи уравнений (1) – (4) предполагалось, что исходный металл и продукт реакции являются тугоплавкими соединениями, не плавящимися в волне горения, потери тепла из образца во внешнюю среду незначительны, размеры пор макроскопические и фильтрация осуществляется по закону Дарси; изменением пористости образца в процессе реакции пренебрегалось.

Характерной особенностью рассматриваемых систем, отмеченной в (4), является малое содержание окислителя в порах образца (при умеренных давлениях). Легко показать, что при отсутствии подвода газа из внешней среды конечная глубина превращения соответствует отношению плотностей газа и металла: $\eta_k = p_r / (\rho_m)$. Указанное значение η_k весьма незначительно. (Например, для образца Zr с пористостью 0,5 при давлении азота 10 ат. значение $\eta_k \approx 10^{-2}$.) Наиболее интересен рассматриваемый в дальнейшем случай, когда глубина превращения во фронте горения составляет значительную величину ($\eta_k \sim 1$) при не очень больших давлениях.

Поскольку основное поступление окислителя в зону реакции в этом случае происходит за счет фильтрации из внешней среды, нестационарным членом в массовом балансе окислителя (2) можно пренебречь. Условием применимости такого приближения, как показывают оценки, служит неравенство $\eta_k \gg p_r / \rho_m$.

Решение уравнений (1) – (4) будем искать в виде квазистационарной волны горения, распространяющейся со скоростью $u(L)$, где $L(t)$ – длина несгоревшей части образца. В системе координат, связанной с фронтом, при обычных для теории горения допущениях, уравнения (1) – (4) можно записать в виде:

$$u(dT/d\xi) = a(d^2T/d\xi^2) + q(d\eta/d\xi)u, \quad (5)$$

$$d[\rho_r k_\Phi(dp/d\xi)]/d\xi = \mu \rho_m W(T, \eta, p), \quad (6)$$

$$u(d\eta/d\xi) = W(T, \eta, p),$$

$$q = Q/c(1+\delta\eta_k), \quad a = \lambda/c\rho_m(1+\delta\eta_k), \quad \delta = \mu(c_r/c). \quad (7)$$

Границные условия для (5) – (7):

$$\xi = -L: T = T_n, \eta = 0, p = p_0; \quad \xi = L_1: dT/d\xi = dp/d\xi = 0, \quad W(T_k, p_k, \eta_k) = 0. \quad (8)$$

Здесь T_n – температура холодного конца образца, η_k – конечная глубина превращения в волне горения, T_k – температура горения ($T_k = T_n + q\eta_k$), L_1 – длина сгоревшей части образца, p_0 , p_k – давление газа во внешней среде и за фронтом горения соответственно. Условие обращения скорости реакции в нуль можно записать в виде $p_k(1-\eta_k) = 0$, что соответствует требованию прекращения реакции при израсходовании одного из реагентов.

Система (5) – (8) допускает понижение порядка. Интегрирование уравнений (5) – (7) с учетом граничных условий (8) дает

$$dT/d\xi = (u/a)(T - T_n - q\eta), \quad (9)$$

$$(k_\Phi m/2RT)(dp^2/d\xi) = \mu \rho_m u(\eta - \eta_k). \quad (10)$$

Исключая из рассмотрения координату ξ , получим систему, эквивалентную исходной:

$$dp^2/dT = (2RT\mu\rho_ma/mk_\Phi)(\eta - \eta_k)/(T - T_n - q\eta), \quad (11)$$

$$d\eta/dT = (a/u^2)W(\eta, T, p)/(T - T_n - q\eta). \quad (12)$$

Уравнения (11), (12) следует рассматривать при следующих граничных условиях:

$$T = T_n: p = p_0, \eta = 0; \quad T = T_k: p = p_k, \eta = \eta_k; \quad T_k = T_n + q\eta_k, p_k(1 - \eta_k) = 0.$$

В соответствии с классическими представлениями теории горения (6), при сильной зависимости скорости от температуры ($E/RT_k \gg 1$) реакция

протекает лишь в узком температурном интервале вблизи максимальной температуры (при отсутствии сильного торможения скорости продуктами реакции ^(7, 8)). В этом случае для скорости горения из уравнения (12) можно получить выражение ⁽⁸⁾

$$u^2 = (n+1)(n+2) \frac{\lambda k_0}{Q\rho_m} \eta_k^{-(n+2)} \int_{T_h}^{T_k} e^{-E/RT} p^v(T) dT, \quad \eta_h \ll \eta_k. \quad (13)$$

Для вычисления скорости распространения по формуле (13) необходимо знать профиль давлений в волне горения. Пространственное распределение давления в образце определяется уравнением (10). В зоне продуктов реакции ($\eta = \eta_k$) давление остается постоянным $p = p_k$. Интегрируя (10) по зоне фильтрации, легко получить связь между значениями p_k и p_0 (для узких зон реакции перепадом давления в реакционной зоне можно пренебречь по сравнению с перепадом в зоне фильтрации)

$$p_k^2 = p_0^2 - (2RT_h \mu_m \eta_k u L) / (k_\phi m). \quad (14)$$

При записи (14) предполагалось, что холодная часть образца составляет существенно большее сопротивление фильтрационному потоку, чем прогретая зона, т. е. имеет место неравенство: $T_h L u / T_k a \ll 1$.

Распределение давления $p(t)$ в реакционной зоне в линейном приближении (зона реакции считается достаточно узкой) можно представить в виде:

$$p^2(T) = p_k^2 + b(T_k - T), \quad (15)$$

где величина b определяется из уравнений (11), (12):

$$b = -(dp^2/dT)_{T_k} = (2RT_k \mu_m a \eta_k) / [mk_\phi(T_k - T_h)], \quad 0 < v < 2.$$

Подставляя (14), (15) в выражение (13) и производя интегрирование, получим $(E(T_k - T_h)/RT_k^2 \gg 1)$:

$$u^2 = (n+1)(n+2) \frac{\lambda}{Q\rho_m} k_0 e^{-E/RT_k} \eta_k^{-(n+2)} \frac{RT_k^2}{E} \left(\frac{p_0^2}{\Pi_0} \right)^{v/2} e^{\Pi} \Gamma \left(\frac{v}{2} + 1, \Pi \right) \quad (16)$$

$$\Pi_0 = \frac{p_0^2 E}{b R T_k^2}, \quad \Pi = \Pi_0 \frac{p_k^2}{p_0^2}, \quad \Gamma \left(\frac{v}{2} + 1, \Pi \right) = \int_{\Pi}^{\infty} e^{-t} t^{v/2} dt - \text{неполная}$$

Γ -функция ⁽⁹⁾.

Параметр Π_0 является существенно большим в рамках настоящего рассмотрения, что легко видно из соотношения (14). Для определения неизвестных значений p_k , η_k , и исключим с помощью (16) величину u из уравнения (14):

$$1 - \Pi / \Pi_0 = \sqrt[r]{\eta_k} \exp(\Pi) \Gamma(v/2+1, \Pi) / \Gamma(v/2+1), \quad (17)$$

$$r(\eta_k) = k T_k^{2+3v/2} \eta_k^{-n} e^{-E/RT_k}, \quad T_k = T_h + q \eta_k,$$

$$k = \Gamma(v/2+1) (n+1) (n+2) \rho_m (2R\mu/mk_\phi)^{2+v/2} (T_h L/p_0^2)^2 (\lambda R/QE)^{1+v/2}.$$

Уравнение (17) содержит две неизвестных величины η_k и Π ($\Pi \sim p_k^2$). Дополнительным соотношением, позволяющим найти оба значения, является условие $\Pi(1 - \eta_k) = 0$. Правая часть (17) – возрастающая функция Π , причем наименьшее ее значение равно $\sqrt[r]{\eta_k}$ (при $\Pi = p_k = 0$). Значениям параметра $r_0 = r(1) < 1$ соответствуют единственное решения уравнения (17), определяющие давление $p_k > 0$ ($\Pi > 0$) и глубину превращения $\eta_k = 1$ (режимы полного превращения). При $r_0 > 1$ решениями уравнения (17) являются $\eta_k < 1$, $\Pi = p_k = 0$ (режимы неполного превращения). Значение $r_0 = 1$ является границей, разделяющей режимы полного и неполного превраще-

ния. Рассмотрим особенности распространения фронта горения в каждом из режимов.

А. Режим неполного превращения (р.н.п.) характеризуется наличием непрореагированного металла за фронтом реакции и пониженными, по сравнению с термодинамически равновесными, температурами горения ($\eta_k < 1$, $T_k < T_n + Q/c(1+\delta)$, $p_k = 0$). Зависимость глубины превращения от параметров определяется уравнением $r(\eta_k) = 1$, которое следует из (17) после подстановки $\Pi = 0$. При больших значениях параметра E/RT_r и при условии $\alpha = cT_n/Q \ll 1$ приближенным корнем этого уравнения является значение:

$$\eta_k = [1 - \alpha (RT_r/E_1) \ln r_1] / [(RT_r/E_1) \ln r_1 - \delta], \quad (18)$$

$$r_1 = kT_r^{2+3n/2}, \quad E_1 = E/(1+\delta).$$

Как видно из (18), р.н.п. при распространении фронта реакции по пористому образцу имеет место при больших значениях параметра r_1 (порядка e^{E/RT_r}); зависимость глубины превращения от величин, входящих в выражение для r_1 (давление, длина образца и др.), при этом слабая. Параметром, существенно влияющим на глубину превращения, является величина $T_r = T_n + Q/c(1+\delta)$. В экспериментальных условиях значение T_r можно варьировать изменением начальной температуры, либо введением добавки, поникающей или повышающей тепловыделение на единицу массы исходного вещества. В соответствии с (18) глубина превращения должна возрастать с понижением экзотермичности состава.

Скорость распространения в режиме неполного превращения определяется соотношением (14) ($p_k = 0$).

Б. Режим полного превращения (р.п.п.) реализуется при $r_0 < 1$. Превращение металла во фронте горения в этом режиме успевает пройти полностью, температура T_k соответствует термодинамической температуре горения T_r . Давление газа в зоне реакции и скорость распространения фронта определяются параметрами r_0 и Π_0 . Значениям r_0 близким к единице соответствует фильтрационная область р.п.п. Величина p_k в этом случае существенно меньше p_0 , скорость горения не зависит от кинетических и теплофизических характеристик и полностью определяется параметрами фильтрации: $u_k = p_0^2 m k_F / 2 R T_n \mu \rho_0 L$, $r \sim 1$, $p_k/p_0 \ll 1$.

Малым значениям параметра r_0 отвечает кинетическая область р.п.п. Давление газа в зоне реакции близко к внешнему ($p_k \approx p_0$), скорость распространения определяется кинетическими и теплофизическими характеристиками среды и не зависит от условий фильтрации:

$$u_k^2 = (n+1)(n+2)k_0(\lambda/\rho_m Q)(RT_r^2/E)p_0^n e^{-E/RT_r}, \quad r \ll 1, \quad p_k/p_0 \approx 1.$$

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
9 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, ДАН, т. 204, № 2 (1972). ² А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская, Авт. свид. № 255221 (1967). ³ Ф. И. Дубовицкий, А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений, Отчет, Черноголовка, 1970. ⁴ А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Волдин, ДАН, т. 206, № 4 (1972). ⁵ Окисление металлов, под ред. Ж. Бенара, т. 1, 1968. ⁶ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967. ⁷ А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, ДАН, т. 204, № 5 (1972). ⁸ А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др., Физика горения и взрыва, № 2 (1972). ⁹ И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, 1962.