

ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский

**ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ:
ИНИЦИИРОВАНИЕ, КРИТИЧЕСКИЕ
ЯВЛЕНИЯ, РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ**

Москва
2020

УДК
ББК

Алымов Михаил Иванович, д.т.н., член-корреспондент РАН
Рубцов Николай Михайлович, д.х.н., главный научный сотрудник
Сеплярский Борис Семёнович, к.ф.-м.н., заведующий лабораторией

М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский

Волны горения в конденсированных средах: инициирование, критические явления, размерные эффекты. – М.: РАН, 2020. – 316 с.

ISBN

Оглавление

Аннотация	5
Благодарности.....	13
Введение.....	14
Литература	28
 Глава 1. Теория зажигания конденсированных веществ. Волновой подход ...	 32
§ 1. Зажигание при наличии теплоотвода с боковой поверхности.....	33
§ 2. Зажигание тепловым потоком при протекании двух параллельных экзотермических реакций	41
§ 3. Зажигание систем, взаимодействующих через слой тугоплавкого продукта, потоком энергии.....	51
§ 4. Зажигание нагретой поверхностью при параболическом законе взаимодействия.....	59
§ 5. Зажигание пористых тел в условиях нестационарной фильтрации газа. Встречная фильтрация.....	69
§ 6. Зажигание в условиях спутной фильтрации газа	86
§ 7. Распространение волны горения второго рода при протекании двух экзотермических последовательных реакций.....	100
§ 8. Условия синтеза химически неоднородных материалов из однородной смеси реагентов (по составу шихты) в режиме теплового взрыва	110
Выводы к главе 1	117
Литература к главе 1.....	118
 Глава 2. Воспламенение очага разогрева.....	 122
§ 1. Очаговый тепловой взрыв	122
§ 2. Нестационарная задача об очаге разогрева.....	128
§ 3. Критические условия воспламенения системы очагов разогрева	133
Выводы к главе 2	137
Литература к главе 2.....	137
 Глава 3. Горение конденсированных веществ.	
Конвективно-кондуктивный механизм	139
§ 1. Конвективное горение в процессах высокотемпературного синтеза	140
§ 2. Конвективный тепломассоперенос в процессах твердофазного горения	153
§ 3. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($1 > x > 0.5$).....	165
§ 4. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($x > 0.5$) в спутном потоке газа	177
§ 5. О природе концентрационных пределов распространения волны горения в порошковой и гранулированной смеси $Ti + C + xAl_2O_3$	192
Выводы к главе 3	202
Литература к главе 3.....	204
 Глава 4. Режимы горения и пассивации нанопорошков	 208
§ 1. Исследование зависимости временных характеристик воспламенения и горения нанопорошков железа на воздухе от длительности пассивации после синтеза	211

§ 2. Получение и исследование наночастиц железа, защищенных оксидной пленкой	218
§ 3. Теоретический анализ процесса пассивации пирофорных нанопорошков (макрокинетический подход)	224
§ 4. Пассивация наночастиц железа при температурах ниже 0°C в потоке сухого воздуха. Экспериментальное обоснование макрокинетического подхода	233
§ 5. Особенности горения и пассивации наночастиц никеля	239
§ 6. Пассивация наночастиц никеля при температурах ниже 0°C. Дополнительное обоснование макрокинетического подхода	247
§ 7. Влияние начальной температуры на режимы пассивации пирофорных нанопорошков пассивации пирофорных нанопорошков (макрокинетический подход)	254
§ 8. Метод синтеза наночастиц Ni с контролируемыми пирофорностью и средним размером	263
§ 9. Режимы горения нанопорошков меди	270
§ 10. Горение нанопорошков вольфрама	277
§ 11. Горение компактированных образцов из нанопорошков железа	283
Выводы к главе 4	296
Литература к главе 4	300
Заключение	308

Аннотация

Эта книга посвящена описанию новых разработок в области твердопламенного горения, позволяющих вычислять и оценивать критические условия зажигания, воспламенения и распространения пламени на основании результатов экспериментальных исследований, часть которых проведена авторами этой книги.

В этой книге рассмотрены актуальные проблемы горения конденсированных веществ. Очевидно, что проблемы, связанные с горением твердых топлив, гораздо сложнее тех, которые возникают при исследовании газового горения. Действительно, системы газ – твердое, жидкость – твердое и твердое – твердое обладают своими специфическими свойствами и законами; среди них можно указать, например, фазовые переходы, условия стабильности наночастиц, химическая природа реакций твердое – твердое и т. д. Кроме того, уравнение состояния твердого тела в аналитической форме обычно отсутствует, поэтому при вычислениях вопрос выбора замыкающего уравнения для соответствующей системы появляется довольно часто. Сам вопрос о механизме реакций между двумя различными твердыми порошками возникает из-за очень малых коэффициентов диффузии в конденсированной фазе. Действительно, в системе $Ta + C$, скорость реакции должна быть весьма мала, однако реакция $Ti + C$ протекает со вполне измеримыми скоростями. Таким образом, особенности кинетических механизмов в реакциях твердое-твердое являются предметом интенсивных дискуссий в литературе.

В книге впервые с единых позиций проанализированы основные подходы к проблемам горения твердое – твердое и твердое – газ, представленные в современной литературе. В книге уделено основное внимание применению классической теории горения к воспламенению и распространению пламени в конденсированной фазе и исследованиям в области фильтрационного горения, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и стабилизации нанопорошков. Приведенный материал в основном базируется на оригинальных работах соавторов. Книга может быть полезна для студентов высших курсов, аспирантов и научных работников в области экспериментальных и теоретических исследований горения.

В этой книге современные результаты и достижения российской науки (до 2020 г.) в области горения конденсированных веществ последовательно и с единых позиций классической теории горения излагаются впервые. Это в особенности относится к теоретическим работам одного из соавторов, Б. С. Сеплярского, чьи исследования в области классической теории горения формируют идеологическую базу книги. Кроме того, представлены аналитические формулы в различных областях горения конденсированных сред (очаговое воспламенение, фильтрационное горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, горение нанопорошков), которые были уже успешно использованы российскими учеными для практического применения. Авторы отмечают, что при обращении к теоретическому анализу старались уделить основное внимание по мере возможности аналитическому рассмотрению, а не численному моделированию. Очевидно, что

развитие аналитического подхода всегда сопровождается созданием некоторой идеологии понимания существа процесса с использованием таких обоснованных предположений, которые могут позволить получить решение сложной проблемы в довольно простой и ясной аналитической форме. Таким образом, читатель имеет возможность понять природу явления, не вникая в конкретную архитектуру алгоритмов численного метода расчета.

В первой главе книги вводится понятие волнового механизма образования квазистационарной зоны химической реакции для определения критических условий и времени задержки зажигания при наличии тепловых потерь в окружающую среду. Описана волновая теория зажигания, показавшая свою высокую эффективность при определении временных характеристик зажигания в системах со сложным механизмом химического взаимодействия (последовательные, параллельные, независимые реакции). На примере превращения исходного вещества по схеме конкурирующих реакций впервые показана возможность синтеза неоднородных материалов в режиме теплового взрыва. Определены необходимые и достаточные условия получения как неоднородных (градиентных), так и однородных материалов в режиме теплового взрыва. Результаты численных расчетов показали, что получение неоднородных материалов возможно только при больших значениях критерия Био, когда на этапе распространения химическое превращение локализовано вблизи максимальной температуры. Установлено, что разбавление исходного вещества инертными добавками является универсальным способом повышения однородности получаемых продуктов. Определены условия, при которых состав конечного продукта зависит не только от кинетических и теплофизических характеристик исходного вещества, но и от величины критерия Био.

Во второй главе настоящей книги показано, что задача об очаговом тепловом взрыве сводится к анализу динамики реакционной зоны в условиях охлаждения очага воспламенения инертной средой; при этом мощность химического источника тепла в течение периода индукции можно считать приблизительно постоянной. Предложена концепция промежуточной волны горения с максимальной температурой, равной температуре очага разогрева. Проведенный с помощью предложенного приближенного метода анализ задачи о критических условиях воспламенения системы очагов разогрева показал, что критический размер очагов зависит от толщины прослойки между ними.

В третьей главе сформулирована новая конвективно-кондуктивная модель горения порошковых смесей, в которых температура горения выше температуры плавления одного из реагентов. В соответствии с этой моделью конвективный перенос тепла вызван течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений газов перед слоем расплава и за ним, а скорость проникновения расплава в исходную шихту и есть скорость распространения волны горения. Конвективный механизм горения показал свою эффективность для объяснения аномально высокой скорости горения, обнаруженной при сжигании «безгазовых» систем титан + сажа, а также титан + сажа + полистирол в условиях одномерной фильтрации примесных газов. Анализ имеющихся экспериментальных

и теоретических работ показал, что в условиях примесного газовыделения конвективный механизм горения может быть обеспечен течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений газов перед слоем расплава и за ним, а скорость проникновения расплава в исходную шихту и есть скорость распространения волны горения. Сформулированы физическая и математическая модели конвективного горения «безгазовых» систем. Установлено, что для реализации ускоряющегося режима горения необходимо наличие свободного объема, не занятого шихтой. Показано, что на начальном этапе горения, а также при величине свободного объема, превышающей объем образца, скорость фронта и давление газа возрастают по экспоненциальному закону. Получены аналитические выражения для расчета средней скорости конвективного горения. Исследования сформулированной в работе модели позволили объяснить наблюдаемые в экспериментальных условиях различия в закономерностях горения «безгазовых» систем в условиях встречной, спутной и двухсторонней фильтрации примесных газов. На основании экспериментальных данных и проведенных расчетов установлена заметная роль лучистого теплообмена в механизме распространения волны горения по гранулированным смесям. Сделан вывод о том, что распространение фронта горения в гранулированных смесях обеспечивается комбинацией лучистого и кондуктивного механизмов передачи тепла. Специально проведенные эксперименты с прессованными образцами показали, что высокая скорость горения гранулированных смесей не связана со специфическими особенностями исходных реагентов.

Установлено, что более низкая скорость горения прессованных образцов по сравнению с гранулированными для состава $Ti + xC$ связана с тормозящим действием примесного газовыделения. Дано объяснение этому факту в рамках конвективно-кондуктивной модели.

Показано, что скорость горения прессованных образцов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) больше, чем у образцов насыпной плотности; а скорость горения гранулированных образцов может быть как ниже, так и выше, чем у прессованных, в зависимости от содержания углерода в смеси.

Обнаружено уменьшение влияния потока газа (как инертного, так и активного) на скорости горения порошковых смесей при увеличении содержания углерода в смеси и дано объяснение этому явлению.

Дано объяснение исчезновению второго фронта (фронта азотирования) при горении порошковых смесей с увеличением доли углерода в смеси. Показано, что увеличение скорости горения гранулированных смесей за счет потока азота не может быть объяснено в рамках классической теории фильтрационного горения, а вызвано ведущей ролью реакции азотирования в механизме распространения волны горения. Установлено, что для гранулированной смеси состава $Ti + C$ поток азота, вопреки термодинамическим расчетам, обеспечивает более высокую скорость горения, чем в потоке инертного газа, поджигая вещество с поверхности гранулы за счет химического взаимодействия титана с азотом.

Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности реализации неравновесного механизма горения гранулированных смесей $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) в спутном потоке азота, когда последовательность химических

реакций в волне горения определяется структурой пористой среды, особенностями кинетики взаимодействия титана с азотом и углеродом и величиной потока газа.

На основании экспериментальных данных рассчитаны эффективные значения коэффициентов теплообмена между фильтрующимся газовым потоком и пористой засыпкой.

Проведенные расчеты показали, что для гранулированных составов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) в условиях наших экспериментов опережающее поджигание пористого вещества потоком аргона не реализуется из-за высокой температуры воспламенения смесей.

Рассмотрена применимость теории перколяции для описания процессов горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + C$ вблизи концентрационных пределов распространения волны горения при различном способе разбавления инертным материалом – мелкими и крупными частицами Al_2O_3 . Показано, что для гранулированных смесей, разбавленных крупными инертными частицами, наблюдается недогорание при разбавлениях выше 50%, которое на пределе достигает 50%, что находится в качественном согласии с теорией перколяции. Установлено, что полученное значение концентрационного предела горения 75% (масс.), так же, как и значение отношения скоростей горения неразбавленной смеси и смеси на пределе распространения, равное 2.6, соответствует предсказаниям теории перколяции. Возможность распространения пламени при расчетной температуре горения смеси ниже температуры плавления титана объяснена наличием перколяционного кластера. Сформулированы необходимые условия применимости теории перколяции для описания процессов горения в конденсированных «безгазовых» системах.

Исследованы закономерности горения нанопорошков металлов, которые являются пирефорными, т.е. способны самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности. Существуют два основных способа обеспечения пожаровзрывобезопасности технологических процессов: пассивный инженерно-технический – основанный на системах предупреждения о нежелательных изменениях в процессе, и научно-технологический, предполагающий такое изменение технологического процесса или материалов, используемых в процессе, которое приводит к тому, что сам технологический процесс становится менее опасным или безопасным. В настоящей книге преимущественное внимание уделено второму методу применительно к процессам производства и переработки нанопорошков металлов. Для того чтобы сделать процесс дальнейшей переработки нанопорошков в изделия безопасным, их пассивируют. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует самовозгоранию нанопорошков металлов. Не существует надежных научно обоснованных методов пассивации металлических нанопорошков, т.к. до сих пор не разработаны теоретические модели, объясняющие воспламенение нанопорошков при комнатной температуре. Эти модели позволили бы выявить главные параметры, влияющие на критические условия воспламенения, и оптимизировать процесс пассивации нанопорошков. Поэтому актуальной

является разработка теории, объясняющей пирофорность нанопорошков металлов и учитывающей такие их особенности, как коалесценция наночастиц при повышении температуры и роль диффузии окислителя внутрь засыпки. Разработка такой теории и создание на ее основе научно обоснованных высокоэффективных методов пассивации, позволяющих обеспечивать требуемый уровень безопасности при обращении с нанопорошками при сохранении уникальных физико-химических свойств последних, являются основой данной части книги. Было осуществлено целенаправленное комплексное экспериментальное исследование влияния условий пассивации на временные характеристики процесса воспламенения и кинетику образования защитной пленки на поверхности наночастиц. Исследовано влияние факторов, лимитирующих диффузию активных компонентов газовой среды внутрь порошковой засыпки, и выработаны рекомендации для проведения процесса пассивации в оптимальных условиях. Также в четвертой главе книги описано обнаружение неоднородных «finger-like» поверхностных режимов горения нанопорошков железа и никеля в отсутствие внешних потоков окислителя. Предложен метод оценки степени пассивации нанопорошков Fe с использованием метода цветной скоростной киносъемки. Экспериментально установлено, что зависимости периода задержки воспламенения и количество основных центров сгорания от времени пассивации могут использоваться для оценки степени пассивации. На основе экспериментальных данных предложено эмпирическое соотношение для оценки минимального времени полной пассивации для образца произвольной толщины. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы нанопорошка железа 1 мм толщиной, пассивированные в потоке 3% воздуха + Ar или 0.6% O₂ + Ar в течение больше чем 6 мин., содержат только металлическое железо. Было установлено, что при хранении в бьюксе с притертой крышкой в течение 5 месяцев в атмосферном воздухе нанопорошки железа не изменяют химический состав. Было показано, что наночастицы Fe формируют кристаллиты с размером ~ 20÷100 нм. Результаты метода Оже спектроскопии указывают на то, что наночастицы Fe содержат железное ядро и окисный слой 2÷4 нм толщиной.

Впервые предложен эффективный метод стабилизации наночастиц железа и никеля с помощью пассивации в сухом воздухе при температурах ниже нуля. Экспериментально показано, что в определенном температурном интервале ниже нуля наночастицы Fe не загораются в сухом воздухе; однако, пассивация происходит, что делает частицы стабильными при комнатной температуре. Было показано, что режимы горения при комнатной температуре и температурах ниже нуля качественно отличаются. Было обнаружено, что содержание оксидов в образце нанопорошка железа после сгорания и максимальная температура разогрева образца уменьшаются с уменьшением начальной температуры. Предложена и впервые экспериментально осуществлена пассивация нанопорошка железа в потоке сухого воздуха при начальной температуре нанопорошка ниже -25°C. Экспериментально показано, что при начальной температуре нанопорошка ниже -25°C нанопорошок железа не загорается в сухом воздухе; однако пассивация при этом происходит, что обеспечивает стабильность состава наночастиц при комнатной

температуре на воздухе. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы нанопорошка, пассивированного в сухом воздухе при -35°C , содержат только металлическое железо. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что пассивация при отрицательных температурах предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц железа, поэтому, средний размер наночастиц после пассивации при -35°C , меньше, чем пассивированных при 20°C . Эксперименты показали, что чем меньше начальная температура, тем меньше разогрев; кроме того, при низкой начальной температуре фронтальный режим превращения отсутствует. Разогрев нанопорошка при начальной температуре выше -25°C также обусловлен тепловыделением в реакции окисления железа, приводящей к возникновению тонкой защитной оксидной пленки на поверхности наночастиц. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что для засыпок из нанопорошка железа существуют критические условия теплового воспламенения, связанные с изменением соотношения между тепловыделением и теплоотводом. *Следовательно, теоретические подходы классической макроскопической теории теплового взрыва могут быть применимы для описания явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц.*

Экспериментально показано, что обработка образцов порошка формиата никеля в течение 70 мин. при 209°C в потоке аргона не приводит к образованию пирофорного нанопорошка Ni, в этом случае нанопорошок никеля имеет наименьший средний размер (30 нм). Метод синтеза наночастиц Ni из формиата никеля в потоке аргона и дальнейшая обработка полученных наночастиц в потоке водорода в течение различных временных интервалов позволяет как управлять средним размером частиц, так и контролируемо изменять степень пирофорности нанопорошка. Управление средним размером наночастиц возможно также осуществлять при варьировании толщины исходного образца формиата никеля. *На примере нанопорошков железа и никеля впервые показано, что положения классической макроскопической теории теплового взрыва применимы к массивам, состоящим из нанобъектов.* Система уравнений, описывающая такой процесс, включала в себя уравнение теплопроводности с источником, уравнение диффузии, учитывающее взаимодействие окислителя с наночастицами, уравнение кинетики окисления наночастиц. При построении алгоритма расчетов учитывалось, что система разностных уравнений должна быть консервативной и адекватно описывать физический процесс. Показано, что понижение начальной температуры нанопорошка приводит к переходу от послойного к объемному режиму пассивации, что позволяет проводить пассивацию при допустимом уровне разогрева, даже при большой концентрации окислителя в газе. Получены аналитические выражения для определения границ послойного и объемного режимов пассивации. В сформулированной задаче существует два характерных размера: это толщина слоя нанопорошка L и глубина проникновения реакции в слой $L_{\text{сет}}$ при начальной температуре. При понижении начальной температуры слоя $L_{\text{сет}}$ экспоненциально возрастает и может стать равным толщине слоя. Выполнение этого равенства $L_{\text{сет}} = L$ является необходимым условием проведения процесса пассивации в объемном режиме. В этом режиме пассивации газообразный окислитель находит-

ся в каждой точке образца. Предложено преобразование масштабов, которое позволило использовать результаты теоретического анализа при нулевом значении безразмерной начальной температуры для определения разогревов и режимов пассивации при пониженной начальной температуре нанопорошка. Если размер образца больше чем глубина проникновения реакции в слой ($L_{\text{сет}}$ меньше L), то реализуется послойный (фронтальный) режим пассивации, сопровождающийся при большой концентрации окислителя в газе значительными разогревами. Для фронтального режима пассивации были определены зависимости координаты фронта пассивации и его скорости от времени. Чтобы необходимое условие реализации объемного режима пассивации ($L_{\text{сет}}$ больше L) продолжало выполняться и в процессе химического взаимодействия необходимо, чтобы разогревы порошка были невелики (достаточное условие). В соответствии с теорией теплового взрыва для отсутствия значительных разогревов необходимо, чтобы размер образца в безразмерных переменных был меньше единицы. Это условие позволило определить значение температуры, до которой нужно охладить образец, чтобы разогрев не превышал один характеристический интервал. Значение температуры, ниже которой реализуется объемный режим пассивации, зависит от толщины слоя нанопорошка. Следовательно, в образцах разной толщины при одной и той отрицательной температуре могут реализовываться качественно различные режимы пассивации с отличающейся величиной разогрева. Численные расчеты позволили проследить динамику процесса пассивации при различных начальных температурах, а также подтвердили правильность выводов теоретического анализа. Результаты теоретического анализа качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными при исследовании процесса пассивации и динамики воспламенения нанопорошков железа и никеля при температурах ниже 0°C .

Установлены закономерности горения нанопорошков меди и вольфрама. Нанопорошки меди получены методом восстановления водородом (химико-металлургическим методом) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно инициировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Нанопорошок обладает в ~ 4 раза большей удельной поверхностью (45 ± 5 м²/г), чем нанопорошок, полученный методом восстановления водородом, практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный химико-металлургическим методом, пирофорен и поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметных количеств оксидов меди. Скорости горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди, полученного химико-металлургическим методом, одинаковы и составляют 0.3 ± 0.04 мм/с.

Нанопорошки вольфрама W были синтезированы восстановлением триоксида вольфрама водородом (метод химической металлургии) при $440 \div 640^{\circ}\text{C}$ из образцов с различной удельной поверхностью: 2 м²/г (1), 11 м²/г (2), 0.8 м²/г (3). Показано, что нанопорошок W, синтезированный при 640°C для всех трех использованных прекурсоров является непирофорным

α -W. Его горение может быть инициировано внешним источником; горение развивается в пространственно неоднородном режиме. Нанопорошок, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 1 и 2 является смесью α -W, β -W и $WO_{2.9}$; этот порошок пирофорен. Установлено, что пассивированный нанопорошок W, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 3, является β -W со следами WO_3 и $WO_{2.9}$. Температурный интервал синтеза β -W, полученного в работе, очень узкий: 470÷490 °С. Удельная поверхность нанопорошков α -W составляет $10 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$; у смеси β -W со следами WO_3 и $WO_{2.9}$ она составляет $18 \pm 1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Описаны экспериментальные исследования особенностей горения компактных образцов из непассивированных нанопорошков железа и влияния пористости этих компактных образцов на динамику их разогрева на воздухе. Исследованы закономерности саморазогрева компактных образцов диаметром 5, 7 и 10 мм из пирофорных нанопорошков железа. Показано, что максимальная температура саморазогрева для образцов из нанопорошков железа одинаковой плотности практически не зависела от диаметра образцов и составляла 450÷480 °С. Показано, что разогрев образца из непассивированного нанопорошка железа имеет неоднородный характер, хотя начинается одновременно по всей поверхности образца. Установлено, что максимальная температура саморазогрева уменьшается с увеличением относительной плотности образцов, что свидетельствует о том, что процесс окисления лимитируется диффузионным подводом окислителя. Показано, что процесс взаимодействия образцов с воздухом носит поверхностный характер. Получено качественное согласие результатов теоретического анализа с экспериментальными данными. Показано, что для сохранения пирофорности образцов из нанопорошков железа в емкостях с притертой крышкой, эти емкости должны находиться в атмосфере инертного газа. Установлена зависимость режима взаимодействия образцов с воздухом от длительности нахождения бьюсков на воздухе. Экспериментально установлена возможность пассивации образцов из нанопорошка железа при нахождении бьюсков на воздухе. Время, необходимое для пассивации, возрастает с увеличением диаметра образцов. Эксперименты показали, что пассивированные компактные образцы сохраняют свою химическую активность, например, их можно воспламенить вольфрамовой спиралью. Установлено, что при помещении образцов в печь, нагретую до 100 °С, пассивированный образец диаметром 5 мм не воспламеняется. Выдержка образца диаметром 5 мм на воздухе в течение часа при 110 °С не приводит к возгоранию или изменению его фазового состава. Для образцов диаметрами 7 мм и 10 мм наблюдается разброс температур воспламенения, указывая на неполную пассивацию внутренней части этих образцов.

Полученные результаты означают, что оптимальным способом получения компактных образцов из нанопорошков железа при максимальном сохранении уникальных физико-химических свойств нанопорошка является прессование нанопорошка железа, полученного химико-металлургическим способом, в аргоне в таблетки диаметром 5 мм и высотой 5 мм (последнее обеспечивает постоянство плотности образца) и выдерживание их в бьюксах с притертой пробкой в течение 20 мин. на воздухе. Все операции следует проводить при комнатной температуре.

Благодарности

Авторы признательны профессору Форману А. Вильямсу (Mechanical and Aerospace Engineering Department, University of California) за ценные замечания. Авторы благодарны к.ф.-м.н В.И. Чернышу, к.т.н. В.А. Зеленскому, инж. Г.И. Цветкову (Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН), и инженеру А.Б. Анкудинову (Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова). Исследования главы 4 выполнены за счет гранта российского Научного Фонда (проект № 16-13-00013).

Введение

Пламя не возникает спонтанно. Мы или пользуемся зажигалкой, чтобы включить газовую плиту, или спичкой, чтобы разжечь костер. В древние времена наши предки использовали кремь, или молния независимо от человека зажигала горючие предметы. Так или иначе, без источника зажигания процесс горения не осуществится. Это касается и двигателя внутреннего сгорания, и боевого снаряда, и любых устройств, использующих горение. Это шахты для добычи угля и иных ископаемых, это синтез промышленно важных соединений, это трубопроводы и газовые магистрали. Столь широкое применение и значение горения в нашей жизни требует знания закономерностей этого явления, прежде всего зажигания, от которого в первую очередь зависит, осуществится горение или нет. Если зажигание произошло, осуществляется распространение пламени по горючей смеси.

Невозможно переоценить огромный вклад советской школы горения в рассматриваемые в данной книге проблемы. Мы стоим на плечах гигантов, таких, как академики Я.Б. Зельдович, Н.Н. Семёнов, А.Г. Мержанов, профессора Д.А. Франк-Каменецкий, О.М. Тодес, А.С. Соколик и др. В их трудах разработаны теория теплового взрыва, локального зажигания, очагового воспламенения, распространения пламени. Эти теории написаны «широкими мазками» и оставляют до сих пор значительный простор для детализации физического описания многих явлений, имеющих место при горении газовых и твердых систем. Отметим, что при изложении теории мы старались основное внимание уделять не численным расчетам, а, по возможности, аналитическому рассмотрению. Это связано с тем, что развитие аналитического подхода всегда сопровождается созданием некоторой идеологии понимания сущности процесса, на основании чего делаются определенные обоснованные предположения, позволяющие решение сложной задачи привести к сравнительно простому и понятному аналитическому виду. При этом читатель получает возможность понять природу явления, не вникая в особенности архитектуры алгоритма расчетного метода, а путем наглядного получения и исследования аналитических решений.

Теоретические модели, основанные на аналитическом рассмотрении, представленные в книге, представляются авторам наиболее динамическим способом погружения в эту область науки, потому что они дают общий подход для объяснения экспериментальных особенностей горения. С одной стороны «*Grau, teurerer Freund, ist alle Theorie, Und gruen des Lebens goldner Baum*», однако, с другой стороны, именно противоречия теории и эксперимента являются основной движущей силой процесса познания. Лауреат Нобелевской премии, всемирно известный советский физик академик Петр Капица любил говорить: «Согласие между экспериментом и теорией представляет собой состояние мещанского благополучия в науке. Этим закрывается развитие. Если результаты эксперимента и теории расходятся, то есть над чем думать... Это всегда надо приветствовать».

Горение – это последовательность быстрых экзотермических химических реакций со сложной кинетикой, сопровождаемая выделением тепла

и световым излучением (пламя). Можно наблюдать пламена совершенно различной природы. Волна горения распространяется через подходящую среду и преобразует исходные реагенты. Это распространение определяется обратной связью экзотермической реакции с тепловыделением и молекулярными транспортными процессами во фронте горения. Горение может происходить в системах газ – газ, газ – жидкость, жидкость – жидкость, жидкость – твердое и твердое – твердое. Горение древесины, пластмассы или топлива – пример горения органических соединений. Горение неорганических веществ, таких как металлы, неметаллы, оксиды, бориды, нитриды и т. д., имеет широкое промышленное применение.

На процесс горения влияют многие параметры. Экспериментально можно заметить, что сухой кусок дерева горит легче, чем влажный, в последнем случае необходимо дополнительное количество тепла, чтобы обеспечить горение. В обеих ситуациях система «дерево – кислород» остается той же самой, однако термодинамика системы изменилась. Если горящее дерево накрыть одеялом, горение прекратится через некоторое время из-за отсутствия одного из этих реагентов (кислорода), т. е. соотношение исходных реагентов изменится. Вот простейшие примеры того, как управляющие параметры процесса влияют на горение.

Горение обычно сопровождается выделением тепла (кроме, например, пламени треххлористого азота, разбавленного инертным газом, или пламен очень бедных смесей $\text{CS}_2 + \text{O}_2$). С древних времен горение использовали в основном для обогрева. Продукты горения начали использоваться далеко не сразу, хотя в течение многих веков фермеры сжигали свои поля, чтобы устранить сорняки. Полученный пепел действовал как биоорганическое удобрение, восстанавливая минеральные соли и обогащая землю.

Рассмотрим неорганическое горение, алюминотермию. Больше сотни лет использовали смесь алюминия и оксида железа, чтобы сваривать железнодорожные рельсы получающимся в результате восстановления железом. Эта система все еще используется, поскольку она не требует никакого специального оборудования и относительно недорога. В 60-х годах прошлого века было обнаружено, что горение металлов и/или оксидов может использоваться в качестве процесса синтеза сложных керамик, интерметаллидов и т. д. Отметим, что процесс горения также влияет на микроструктуру и, следовательно, механические, оптические, электрические свойства и т. д. конечного продукта. Эти процессы названы академиком А. Г. Мержановым самораспространяющимся высокотемпературным синтезом – СВС.

В древнем Китае использовали горение определенных металлических порошков для изготовления фейерверков. Одна из реакций обеспечивает временную задержку, в то время как устройство фейерверка в течение некоторого времени взлетает в воздух, и лишь затем эта реакция поджигает главный заряд фейерверка. Исследование кинетики реакции позволяет определить управляющие параметры для оптимизации горения подобных смесей. Регулируя управляющие параметры, можно изменять временную задержку, тепловыделение и его скорость, проектируя фейерверк или, например, подушки безопасности.

Горение энергетической смеси никогда не может достигаться без инициирования химической реакции. При этом важную роль приобретают проблемы взрывобезопасности. Контроль потенциально опасных ситуаций помогает избежать несчастных случаев. Например, субстрат, который использовали в качестве киноплёнки в начале XX века, являлся нитроцеллюлозой, нестабильным и огнеопасным материалом. Многие из этих фильмов были потеряны навсегда из-за пожаров, поскольку нитроцеллюлоза в воздухе постепенно разлагается, что может привести к ее спонтанному воспламенению. Опасность энергетического материала в данной ситуации зависит от его чувствительности, т. е. от вероятности воспламенения и от скорости выделения тепла после воспламенения. В подобных случаях необходимо принять меры как для изоляции очага воспламенения, так и обеспечения безопасности персонала. Для этого измеряют пределы инициирования горючих материалов. Адекватная картина мер предосторожности при обращении с энергетическим материалом может быть получена только при проведении множественных тестов в различных условиях инициирования. Подобные проблемы пожарной безопасности имеют чрезвычайное значение для угольных шахт, при хранении взрывчатых веществ и т. д.

Таким образом, энергетические вещества могут быть разделены на три главных класса: взрывчатые вещества, топлива и пиротехника. Все они склонны к сравнительно быстрому химическому разложению с выделением большого количества тепла и иногда значительного количества газовых продуктов. Эти реакции часто не требуют окислителя. Взрывчатые вещества разрабатывают, чтобы получить максимально быстрое энерговыделение в сочетании с ударной волной, что обеспечивает необходимое разрушительное действие. Детонационная волна в твердых телах распространяется со скоростями приблизительно $6000\text{--}9000\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$.

Топливо нагревает газ, однако скорость энерговыделения в топливе значительно медленнее, чем у взрывчатых веществ. Разные виды топлива разработаны, чтобы гореть с контролируемой скоростью. Пиротехника обеспечивает намного больше разнообразных эффектов, при этом только некоторые из них происходят из-за выделения газа; важнейшие пиротехнические композиции газы не выделяют. Цель пиротехники состоит в том, чтобы произвести свет, звук, дым, газ, движение, химический синтез. Пиротехнические составы представляют собой смеси компонентов, которые обычно не самовоспламеняются без инициирования, они разработаны, чтобы гореть, но не детонировать. Типичные скорости горения пиротехнических составов находятся в интервале от $\sim 1\text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ до $\sim 1000\text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$. Однако пиротехнический состав, содержащий, например, алюминиевый порошок, может сдетонировать. Если химическая реакция производит достаточно тепла, чтобы воспламенить соседние слои, распространение фронта реакции становится самоподдерживающимся, и пиротехнический состав сгорает полностью. Такой процесс горения, характеризующийся распространением зоны разогрева, следует отличать от взрыва, где основную роль играет давление, и от детонации, представляющей собой комплекс, состоящий

из химической реакции и ударной волны, проходящий через реакционно-способное вещество.

В этом смысле пиротехнические реакции, в результате которых образуются твердые вещества, можно рассматривать как самоподдерживающийся высокотемпературный синтез (СВС). Процесс СВС был открыт в 1967 году. И. П. Боровинская, В. М. Шкиро и А. Г. Мержанов в Институте Химической Физики Академии Наук СССР в Черноголовке, обнаружили новый тип реакции между твердыми реагентами, приводящей к твердым продуктам. Одной из первых была реакция $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$, в которой продукт сохранял свою начальную форму таблетки и представлял собой компактное и плотное вещество. Когда был реализован потенциал этого простого процесса, стали исследовать синтез керамических материалов и т. д. [1–3].

Процесс СВС действительно выглядит довольно простым. Он может быть реализован в системе, реагирующей в режиме распространения волны при теплопередаче от горячих продуктов к холодным реагентам после локального инициирования процесса. Существует, однако, проблема ускорения реакции между двумя различными твердыми порошками (например, $Ta + C$, так называемые медленно горящие системы). Известно, что в системе $Ta + C$ скорость формирования карбида определена скоростью твердофазной диффузии углерода в тантал. Температура горения порошков тантала в углероде ниже той, при которой может возникнуть расплав. Температура горения в системе углерод – тантал составляет 2750 К, а температура плавления жидкой фазы, эвтектики, составляет 4153 К [2]. Реакции в печах длятся в течение многих часов. Отметим, что в точках контакта реагентов образующийся продукт становится своеобразным запирающим слоем, который подавляет дальнейшую реакцию. Молекулы начальных веществ должны проникнуть через слой продукта, чтобы прореагировать. Поскольку диффузия в твердом теле – очень медленный процесс, реакции в твердой фазе заканчиваются и практически проходят до конца уже в начальные интервалы времени. Чтобы ускорить такие реакции, их проводят при высоких температурах (обычно в печах при $> 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), поскольку с повышением температуры скорость процесса диффузии увеличивается. Кроме того, чтобы увеличить поверхность контакта реагентов, их перерабатывают в ультрадисперсные порошки и проводят реакцию при непрерывном смешении и измельчении, чтобы разрушить барьерный слой продукта (механическая активация). Отметим, что простота процесса СВС – лишь кажущаяся. Как будет показано ниже, для обеспечения воспроизводимости свойств целевого продукта требуется обеспечить одинаковый химический состав, дисперсность и морфологию исходных порошков, строго контролировать предварительные операции смешения, механической активации и термовакuumной обработки и т. д.

В СВС можно выделить три основных стадии процесса – это воспламенение, фронтальное горение и охлаждение продукта. Типичные особенности СВС представлены в Таблице. Максимальная температура горения T_m , скорость распространения фронта горения и скорость нагрева могут достигнуть сравнительно высоких значений, что позволяет считать СВС экстремальным химическим процессом.

Таблица

Типичные характеристики процесса СВС [4].
Размер частиц (мкм) 5–100
Относительная плотность (%) 30–60
Начальная температура (К) 300–700
Давление (МПа) 0.1–15
Скорость горения (мм·с ⁻¹) 1–200
Температура горения (К) 2300–3800
Температура воспламенения (К) 800–1200

Широкий набор элементов, таких как титан, бор, молибден и т. д., может быть получен процессом СВС. Особенно интересным является применение СВС к синтезу неорганических соединений, таких как бориды, карбиды, нитриды и силициды; интерметаллиды и сплавы; сложные оксиды, такие как ниобаты, танталаты, ферриты; гидриды и т. д. Многие материалы, имеющие практическое значение в электронике, военном деле, химическом машиностроении и многих других областях, доступны для получения этим методом. Кажущаяся простота процесса СВС скрывает очень сложные химические и физико-химические превращения, влияющие и на скорость горения, и на качество конечных продуктов. Зная полную схему реакции, легко получить нужный продукт методом СВС. Но получить продукт СВС, который удовлетворяет строгим требованиям по химической чистоте и фазовому составу, загрязнениям, микроструктуре, физическим параметрам, является чрезвычайно трудной задачей, которая требует осуществления обширного научного исследования. СВС представляет собой саморегулирующийся процесс, в котором образование продукта обычно является причиной и следствием горения. Это, казалось бы, «безгазовое» СВС горение (твердое + твердое → твердое) является процессом преобразования твердой смеси непосредственно в стабильный твердый раствор без газообразного реагента и даже без газообразного продукта [5]. Однако очевидно, что при нагревании во время СВС реакции выделяются адсорбированные газы; этот процесс сильно влияет, по крайней мере, на морфологию целевого продукта, поэтому термин «безгазовое» по меньшей мере не является строгим. В главе 3 показано, что примесные газы, а также потоки газа через реагирующую твердую смесь, коренным образом влияют на закономерности СВС процесса.

Нужно отметить, что необходимость использования тепла, выделяющегося в химических реакциях при производстве целевых продуктов, осознавалась еще в прошлом веке, когда Бекетов и Голдшмидт обнаружили самоподдерживающиеся термитные реакции, приводящие к твердым продуктам. Позже были разработаны многие производственные процессы на основе горения (доменные печи для производства чугуна в чушках, алюминотермическое производство ферросплавов для промышленного применения и т. д.). Однако до разработки современной теории горения (1930–40-е годы для газов и 1950–60-е годы для конденсированных веществ) было трудно оценить перспективы и потенциал такого подхода к производственным процессам. В результате отдельные и независимые научные труды, посвященные экзотермическим явлениям, которые появлялись со времен Бекетова и Голдшмидта, как правило, имели недостаточно высокий уровень и, соответственно, не имели технологических последствий [2].

Возвращаясь к методу СВС, который его первооткрыватель А. Г. Мержанов назвал «твердопламенным горением», мы можем утверждать, что это открытие стало весьма важным шагом в развитии теории горения. Многочисленные научные направления были развиты на основе исследований твердого пламени. Это неравновесная теория распространения пламени, которая дала первое классическое объяснение явлению твердого пламени, теория гетерогенного горения, теория фильтрационного горения и т. д. [1]. Исследования в области СВС исторически были начаты при изучении горения смесей металлов с бором, углеродом и кремнием. С 1976 года большое количество университетов и лабораторий в СССР и позже во всем мире занимались научными исследованиями СВС процессов. К настоящему времени до 1000 соединений синтезировано методом СВС.

Реакции синтеза горением могут быть классифицированы в зависимости от состояния реагентов как реакции твердое – твердое или «безгазовые», твердое – жидкость и твердое – газ.

Кроме того, реакции синтеза горением классифицируются согласно типу реакционной системы: 1) элементные системы, в которых материал синтезируется из элементов, 2) термитные системы, в которые синтез горением включает стадию восстановления, обычно металлотермическое восстановление оксида, 3) сложные реакционные системы, которые включают несколько конкурирующих реакций [3].

Синтез горением осуществляется, как правило, двумя путями:

а) Самоподдерживающееся распространение пламени через твердую шихту, классический СВС. Ввод энергии осуществляется в малом объеме образца реагента, локальная температура увеличивается до температуры воспламенения смеси. С того момента, из-за ее самоподдерживающегося характера, реакции не нужен дальнейший подвод энергии. Выделенное тепло прогревает следующий слой исходной шихты до температуры воспламенения. Фронт реакции в виде зоны прогрева и непосредственно реакционной зоны движется по исходной смеси, оставляя позади продукты горения.

б) Одновременное воспламенение, также называемое тепловым взрывом. Образец помещают в печь и однородно нагревают до температуры воспламенения смеси. Весь образец должен одновременно реагировать без распространения фронта горения.

Укажем, что кинетика самоподдерживающихся высокотемпературных реакций не достаточно хорошо понята. Очевидно, что экспериментальная проверка теоретических моделей очень важна для развития теории и практики синтеза горением. Волна горения – ключевое понятие в теории теплопередачи и перемещения массы в химически реагирующих системах. Осуществление химического превращения в волновых режимах находит широкое применение в энергетике и технологии. Соответственно, существует обширная литература по различным аспектам теории волн горения [1–20]. Распространение волны горения, как видно из сказанного выше, является одним из основных способов осуществления синтеза горением [18]. Реагенты имеют относительно низкую начальную температуру и отделены от продуктов реакции с высокой температурой узкой зоной горения [4]. Пусть T_0 – начальная температура реагентов, при этом T_c – температура

горения. Зона горения распространяется в смесь реагентов с фиксированной относительной скоростью u_n . Эту скорость называют скоростью ламинарного горения. Для газового горения мы рассматриваем значение экспериментально измеренной видимой скорости, которое, будучи поделенным на коэффициент расширения, дает значение нормальной скорости, также обозначаемой как u_n .

Ниже мы рассмотрим только дефлаграционные волны горения, т. е. волны реакции, распространяющиеся с дозвуковыми скоростями. В литературе существуют предположения о том, что в химически реагирующих системах, которые не выделяют газы, могут даже существовать сверхзвуковые волны горения [21, 22], однако эта проблема в настоящее время является дискуссионной.

Волна горения распространяется через исходный (твердый) реагент со скоростью u_n . Однако возможна иная схема процесса. Начальный реагент подается в зону реакции со скоростью u_n , а продукты реакции отбираются (со скоростью обычно другой, чем u_n). Зона горения тогда неподвижна. С первой ситуацией, как правило, сталкиваются при распространении волны горения через первоначально неподвижную среду. Вторая схема реализуется в различных практических приложениях (печи, двигатели, и т. д.). В реальных системах, особенно газовых, направления начального потока смеси и нормали к фронту горения, как правило, не совпадают, поэтому фронт сгорания не плоский. Системы с реакцией, происходящей в волне горения, находят широкое применение в современных технологиях, например, газообразные смеси углеводородов с воздухом используются в различных двигателях; взрывчатые вещества, порох и твердое топливо – в ракетах; горючие порошки и пыль – в двигателях и печах. Пиротехнические комплексы используются в различных целях; синтез огнеупоров также осуществляют в зоне горения, как и синтез некоторых металлов или сплавов, а также производство ацетилена при неполном окислении углеводородов [23–30]. Очевидно, что системы, в которых осуществляется волновой режим горения, очень сильно различаются по физико-химическим свойствам. Реагенты и продукты могут быть газообразными, жидкостями, твердыми, капельными системами, взвешенными в газе. Переход к нанокристаллическому состоянию, в котором характерные геометрические размеры структурной единицы вещества соизмеримы с определенным характерным масштабом некоторого физического явления, приводит к радикальным изменениям в свойствах конечных продуктов. Многие системы могут быть разнородными со сложными процессами смешения реагентов, происходящими в волне реакции. Распространение волны горения во многих технических системах происходит в условиях турбулентного потока газа.

Поскольку температура в волне горения изменяется в условиях существенного химического превращения, свойства получаемого материала могут значительно различаться. Это приводит к дополнительным трудностям при разработке количественной теории распространения волны горения и при анализе результатов для реальных систем. Трудности, связанные с учетом реакции с высокой степенью превращения, характерны для исследований распространения волны горения. С ними обычно не сталкиваются

в исследовании таких явлений горения, как тепловой взрыв или воспламенение, где часто достаточно рассмотреть явления перед повышением температуры, когда степень превращения мала, и, например, можно использовать кинетику нулевого порядка.

Множество кажущихся необычными явлений и усложняющих факторов при распространении волны горения приводит к существованию разнообразных ветвей в теоретических подходах. В этом смысле осуществление удовлетворительного описания основных подходов с единственной точки зрения вызывает определенные сложности.

Как указано выше, особенности распространения волны горения определяются химическими реакциями, приводящими к выделению тепла и повышению температуры, что сопровождается процессами теплопередачи и переноса массы. Особенности теплопередачи и перемещения массы позволяют разделить процессы горения на два главных класса, а именно, гомогенное и гетерогенное горение [18]. Системы с гомогенным горением остаются однофазными в течение всего процесса, таким образом, процессы транспорта и смешения фаз не необходимы для осуществления реакции и выделения тепла. Однако это не означает, что диффузия не играет роли. Самый известный пример гомогенного горения – горение заранее перемешанных газов, состоящих из топлива и окислителя. Гомогенное горение также включает горение многих конденсированных или газифицированных соединений, в которых могут осуществляться экзотермические реакции разложения или синтеза. В случае гетерогенного горения система чаще всего в макроскопическом смысле неоднородна в момент инициирования или становится гетерофазной во время горения. Химические реакции и выделение тепла в гетерогенном горении часто происходят на границах раздела фаз и могут сопровождаться фазовыми переходами. Скорость гетерогенного горения обычно определяется скоростью процессов транспорта. Системы с гетерогенным горением включают различные конденсированные и диспергированные системы с различными свойствами и режимами горения (капли топлива в газообразном окислителе, пористое топливо, в которое окислитель подается при фильтрации, и т. д. [20, 31]). В главе 3 обсужден режим горения, вызванный распространением слоя расплава.

Рассмотрим основы теории горения в гомогенной среде, хотя смесь реагентов в общем случае может быть диспергирована и потому гетерогенна. Теория распространения волны горения в гетерогенной среде связана с преодолением ряда трудностей и разрабатывается отдельно для различных режимов гетерогенного горения. В теории гомогенного горения подобных трудностей нет, поэтому можно сосредоточить внимание на проблемах, которые имеют общее значение для теории распространения волн горения. Основные принципы этой теории основаны на одновременном рассмотрении химической кинетики, переноса тепла и массы. Эти модели были сформулированы в 30-х и 40-х годах прошлого века для газовых смесей Зельдовичем и Франк-Каменецким, Беляевым и другими. Льюис и фон Эльбе [32] определили эмпирическое соотношение между скоростью пламени и кинетикой химической реакции. Зельдович и Франк-Каменецкий

[4] впервые получили формулу для скорости пламени. Эти исследования были далее развиты в направлениях определения механизмов химических реакций и газодинамических особенностей реагирующего газового потока. Экспериментальная работа Беляева [19] сыграла важную роль при развитии теории гомогенного горения конденсированных веществ. На основе его работы был предложен механизм горения взрывчатых веществ. Позже Зельдович математически описал механизм горения в твердофазных реакциях, основываясь на теории распространения пламени в газовых смесях. Многие экзотермические твердофазные реакции или реакции твердое – жидкость, будучи инициированными локально, могут выделить достаточно тепла, чтобы осуществился самоподдерживающийся режим горения уже без дополнительного подвода энергии [1–3]. Выделившееся тепло обеспечивает возникновение фронта горения с распространяющейся зоной реакции конечной толщины. Укажем, что моделирование СВС процесса должно учитывать не только термодинамику и кинетику реакции, но также и физические явления, связанные с воспламенением (например, плавление реагентов и/или разбавителей), механизмы распространения волны горения, тепловые потери, связанные с фазовыми переходами, объемом и формой образца, пористость и теплопроводность реагентов/разбавителей и продуктов. Экспериментальные исследования СВС реакций обеспечивают данные по режиму и скорости распространения волны горения, которые используются для апробации соответствующей модели. Отметим, что коэффициенты диффузии в конденсированных средах имеют очень малые значения, при этом экспериментальные значения этих величин могут отличаться на порядки, что значительно понижает ценность количественных расчетов. Поскольку СВС реакция протекает сравнительно быстро, то первое предположение, которое можно принять при моделировании – это протекание процесса в адиабатических условиях. Пусть исходная смесь с начальной температурой T_0 нагрета до температуры сгорания теплом самой реакции. Перед волной расположена зона предварительного нагрева, в которой температура повышается от T_0 до температуры горения. После начала реакции, как только достигается постоянная скорость распространения волны, устанавливается стационарное температурное распределение в системе координат, движущейся вместе с волной. В зоне горения δ_w происходят химические и физические превращения. Толщина зоны определена степенью превращения реакции η от 0 до 1. Скорость реакции ϕ больше нуля, когда температура горения достигнута и имеет максимум в зоне горения. Это, в принципе, идеальная ситуация, когда δ_w является относительно узкой.

Толщина зоны реакции определяется кинетикой реакции. Реакции, имеющие кинетический контроль, имеют широкие зоны реакции (их ширина зависит, однако, от величины энергии активации) и различные пространственные распределения T , η и ϕ . Фронт горения может быть тогда определен температурой, а не степенью завершения реакции. При этих условиях участок от конца зоны горения до полного завершения реакции называется областью догорания. Скорость выделения тепла в классической теории горения в основном определяется температурой, в то время как в СВС про-

цессах эта скорость может зависеть и от степени превращения. Модели этих процессов характеризуются задержкой тепловыделения из-за неполного превращения. Это явление определяется такими физико-химическими процессами, как испарение, сублимация или диспергирование. Вследствие этих процессов некоторые реагенты выносятся из зоны реакции в диспергированном состоянии, при этом предполагается, что дальнейшее химическое превращение не влияет на скорость горения. Формирование поверхности горения характерно для процессов с неполным превращением вещества. Основное уравнение горения задается уравнением теплопроводности, включающим тепловыделение как источник

$$\rho C_p \partial T / \partial t = \lambda \partial^2 T / \partial x^2 + Q \rho \varphi \quad (1)$$

где T – температура (К), t – время, x – координата фронта горения (м), ρ – плотность ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$), C_p – теплоемкость ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), λ – теплопроводность ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), Q – теплота реакции ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$), φ – скорость реакции (с^{-1}) или исходная функция, которая связана со степенью превращения η : $\varphi = \partial \eta / \partial t$.

Тогда:

$$\rho C_p \partial T / \partial t = \lambda \partial^2 T / \partial x^2 + Q \rho \partial \eta / \partial t \quad (2)$$

Часто в уравнении (2) принимают, что ρ , C_p и λ не зависят от температуры T и/или степени превращения η , т.е. они одинаковы для реагентов и продуктов.

Функция источника φ , для системы, подчиняющейся закону Аррениуса n -го порядка, задается следующим соотношением:

$$\partial \eta / \partial t = K_0 \exp(-E_a / RT) (1 - \eta)^n \quad (3)$$

в котором K_0 – предэкспоненциальный множитель (с^{-1}), R – универсальная газовая постоянная ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и E_a – энергия активации ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Как только волна сгорания достигает постоянной скорости, система координат может быть изменена:

$$\theta = x + u \cdot t \quad (4)$$

где θ – новая координата, и u – скорость фронта реакции в направлении x . Уравнение (2) принимает вид:

$$\rho u C_p \partial T / \partial \theta = \lambda \partial^2 T / \partial \theta^2 + Q \rho u \partial \eta / \partial \theta$$

Интегрируя это уравнение от ∞ до θ , получаем

$u (T - T_0) = \rho \partial T / \partial \theta + u \rho \eta Q / C_p$, который может быть преобразован в

$$\rho \partial T / \partial \eta \partial \eta / \partial \theta = u (T - T_0) - u \rho \eta C_p / \lambda$$

При полном превращении реагентов выделяется количество тепла Q , которое обеспечивает адиабатическое повышение температуры ΔT_{ad} :

$$\Delta T_{ad} = T_{ad} - T_0 = Q / C_p$$

Для очень тонкой зоны реакции ($(RT_{ad}^2 / E_a)^p / (T_{ad} - T_0) \ll 1$, [5]) мы (опуская промежуточные вычисления) получаем аналитическое выражение для скорости фронта реакции u :

$$u = \sqrt{\lambda K_0 / C_p Q} (RT_{ad}^2 / E_a)^{n+1} \exp(E_a / RT_{ad}) \quad (5)$$

Это выражение было впервые получено Хайкиным и Мержановым в 1966 году [5]. Их книгу можно считать лучшим теоретическим исследованием в этой области в 70-х годах прошлого века. Перечислим сделанные предположения:

- 1) $(RT_{ad}^2/E_a)/(T_{ad} - T_0) \ll 1$,
- 2) λ , ρ , и C_p не зависят от температуры,
- 3) λ , ρ , и C_p не зависят от степени превращения и относятся к реагентам.

В целом, теория Зельдовича – Франк-Каменецкого рассматривает следующие важные особенности распространения пламени:

- 1) Зона пламени включает два региона: а) предпламенная зона, где имеет место интенсивный тепломассоперенос, но химические реакции все еще не происходят, б) зона реакции (пламя), где протекают интенсивные химические реакции, но конвективный тепломассоперенос незначителен.
- 2) Зона реакции расположена в высокотемпературной области пламени и имеет температуру, близкую к T_{ad} .
- 3) Ширина зоны реакции меньше (на порядок величины), чем ширина предпламенной зоны (так называемая узкая зона реакции).
- 4) Квадрат линейной скорости распространения пламени пропорционален скорости реакции при максимальной температуре ($Ze \sim E/RT_{ad}$) и теплопроводности; это отражает природу распространения пламени, связанную с кинетикой тепловыделения и теплопередачи от горячих слоев к холодным.
- 5) Температура горения T_m равна адиабатической температуре химической реакции.

Отметим, что были также разработаны модифицированные модели гомотенного горения. В самораспространяющихся высокотемпературных реакциях выделяющееся тепло нагревает исходные материалы, что приводит к увеличению скорости реакции. Очевидно, что свойства реагентов перед фронтом горения могут значительно отличаться от продуктов за фронтом горения. Это означает, что выражение (5), полученное Хайкиным и Мержановым, некорректно для большинства систем. Уточненные модели были разработаны в [8–17, 20, 31, 33], чтобы учесть влияние не только теплофизических свойства реагентов и продуктов на скорость фронта горения, но также пористости, разбавителей, фазовых переходов, теплотер и размера частиц. Лакшмиканта и др. [8, 9] получили аналитические уравнения для скорости распространения волны горения, учитывающие вклады определенных свойств реагентов и продуктов, а именно теплопроводности и плотности. Было показано, что пористость также влияет на режим горения. Было также изучено влияние плотности зерен на скорости фронта реакции [2, 14–17].

Можно особо выделить исследование Райса [16]. Им было обнаружено, что скорость распространения фронта горения как функция плотности имеет максимум, который зависит от размера частиц реагентов.

Известно, что присутствие жидкой фазы воздействует на кинетические характеристики системы. Смоляков и др. [10] изучили действие инертной низкоплавкой добавки в синтезе горением и получили аналитические решения для скорости фронта реакции, включающие тепловые свойства низкоплавкого инертного разбавителя. Смоляков показал существование различ-

ных режимов горения, которые могут быть вызваны изменениями фазового состояния разбавителя. В режимах, определяемых фазовым переходом, скорость горения не зависит от количества инертного разбавителя. Отметим, что полученные уточнения, в сущности, основаны на модели, разработанной Мержановым в 1966 году.

Размер частиц реагента также влияет на скорость распространения волны горения. Например, в работах [2, 3, 8, 11–13] исследовано влияние размера частиц плавящегося реагента на скорость фронта горения. Аналитические решения для скорости фронта горения были получены только для диффузионной кинетики [20, 31], т. е. для гетерогенного горения, которое требует предположений о геометрии частиц реагентов и, следовательно, включает размер этих частиц в качестве параметра. Подход Мержанова не включает явно влияние размера частицы; впрочем, любой такой эффект можно учесть введением некоторой эмпирической константы в K_0 . Известно, что тепловые потери зависят от формы образцов; подавление реакции может быть достигнуто, когда скорость тепловых потерь больше, чем скорость тепловыделения. Ло и др. выполнили эксперименты, цель которых состояла в том, чтобы подавить реакцию при изменении геометрии частиц [17]. Кроме того, как отмечалось выше, выделенное тепло может привести к плавлению реагента в зоне прогрева, если величина T_{ad} выше, чем величина температуры плавления одного из реагентов. Тогда скорость волны горения будет определяться диффузией расплава в зону исходных реагентов (см. главу 3).

Были разработаны другие модели горения (см., например, [34, 35]), чтобы учесть различные физические процессы, имеющие место при горении, например, при исследовании горения в заранее перемешанных газообразных веществах, сгорании битумных сланцев, пористого твердого топлива и т. д. Последний процесс представляет собой гетерогенную реакцию между газообразной и твердой фазами и вызывает интерес в контексте приложений теории фильтрационного горения. Фильтрационное горение, в основном, включает две конфигурации, основанные на направлении потока фильтрующегося окислителя и направлении распространения фронта реакции. Они классифицируются как спутное фильтрационное горение, если поток окислителя и зона реакции распространяются в том же направлении. Однако если направление фронта распространения зоны химического превращения и направление движения фильтрующегося окислителя противоположны, процесс называется встречным фильтрационным горением. Встречную фильтрацию и ее характерные особенности изучали в [36, 37]. Например, в медленном режиме горения, называемом тлением, процесс горения осуществляется в присутствии окислителя без видимого фронта пламени [38], при этом выделяются токсичные газы и тепло, которое ведет процесс без перехода в видимое пламя.

Кроме того, на поверхности твердого топлива могут развиваться неустойчивости, классифицируемые как «fingers», например, в связи с дестабилизирующим эффектом транспорта окислителя [38, 39]. При анализе возникновения такого рода неустойчивости данный сценарий был исследован Зиком и Мозесом [38], проводившими эксперимент в ячейке, содержащей

тонкий образец фильтровальной бумаги, положенный между двумя параллельными пластинами, который продувался кислородом. Целью их экспериментов являлось выявление роли скорости потока кислорода (именно, числа Пекле) в наблюдаемом формировании неустойчивости. В пористой среде тление становится очень сложным и включает различные химические реакции и транспортные процессы [40], т. е. возникают различные характерные масштабы времени и пространства. Реакция происходит на поверхности твердого топлива, где инициирование тления требует наличия теплового потока. Соответственно, температура твердого горючего возрастает, приводя к реакциям тепловой деградации (эндотермический пиролиз и экзотермическое окисление) до тех пор, пока скорость тепловыделения остается достаточно высокой, чтобы распространение горения продолжалось. Передача тепла включает такие транспортные механизмы, как теплопроводность, конвекция и излучение. Общеизвестным примером тления в пористой среде является горение биомассы, происходящее при лесных пожарах позади фронта пламени. Для получения дополнительной информации о тлении можно обратиться, например, к [41, 42]. Предыдущие теоретические исследования в этой области включают работу Олемиллера [42], представившего важнейшие механизмы, определяющие тление полимеров. Рейн [41] представил одномерное расчетное исследование инициирования процесса тления и его распространения в пенополиуретане. Икеда и Мимура [43] предложили систему реакция – диффузия для моделирования образующихся «finger-like» структур в процессе тления. Результаты проведенного ими численного моделирования показали хорошее качественное согласие с результатами эксперимента, представленными Зиком и Мозесом [38, 44, 45].

Другие теоретические исследования относятся к работам [39, 46, 47], где также представлены волновые решения. В [40] осуществлено трехмерное численное моделирование тления в заданных образцах твердого топлива. В [48] была предложена микроскопическая модель тления тонкого слоя твердого топлива – пористого тела с периодической микроструктурой и введено понятие периодической гомогенизации. Теоретически эта модель является развитием макро-геометрической модели газ – твердое Кагана и Сивашинского [39]. Твердое топливо, как предполагается, диспергировано в газовой фазе. Для иллюстрации макро-геометрической конфигурации (случай встречного потока) можно обратиться к [38, 39, 46], в которых фронт тления направлен против газового потока, содержащего кислород.

В этой книге также поставлены проблемы, связанные с горением нанопорошков и компактных изделий из них. Известно, что нанопорошки металлов являются пирофорными, т. е. способны самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности. Существуют два основных способа обеспечения пожаровзрывобезопасности технологических процессов: пассивный инженерно-технический, основанный на системах предупреждения о нежелательных изменениях в процессе, и научно-технологический, предполагающий такое изменение технологического процесса или материалов, используемых в процессе, которое приводит к тому, что сам технологический процесс ста-

новится менее опасным или почти безопасным. В настоящей книге основное внимание будет уделено второму методу применительно к процессам производства и переработки металлических нанопорошков. Для того чтобы сделать процесс дальнейшей переработки нанопорошков в изделия безопасным, их пассивируют. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует самовозгоранию нанопорошков металлов. Пассивация обычно продолжается десятки часов, что является ограничительным фактором на пути увеличения объема производства нанопорошков.

Однако существуют ситуации, когда проведение пассивации невозможно или нежелательно, хотя технические операции с нанопорошками и компактными изделиями из них необходимо осуществить. Поэтому актуальной задачей является исследование самовоспламенения и саморазогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков, разработка новых способов получения компактных изделий из нанопорошков, позволяющих обеспечивать требуемый уровень пожаровзрывобезопасности.

Не существует надежных научно обоснованных методов пассивации металлических нанопорошков, т. к. до сих пор не разработаны теоретические модели, объясняющие воспламенение нанопорошков при комнатной температуре. Эти модели позволили бы выявить главные параметры, влияющие на критические условия воспламенения и оптимизировать процесс пассивации нанопорошков. Применение для этой цели моделей, разработанных для описания воспламенения частиц металлов, в которых предполагается, что взаимодействие частиц с окислителем лимитируется диффузией реагентов через слой продукта на поверхности частиц, неприемлемо, т. к. в соответствии с этими моделями воспламенение при температурах, близких к комнатной, невозможно из-за низких значений коэффициента диффузии. Поэтому актуальной является разработка теории, объясняющей пирофорность нанопорошков металлов и учитывающей такие их особенности, как коалесценция наночастиц при повышении температуры и роль диффузии окислителя внутрь засыпки. Разработка такой теории и создание на ее основе научно обоснованных высокоэффективных методов пассивации, позволяющих обеспечивать требуемый уровень безопасности при обращении с нанопорошками при сохранении уникальных физико-химических свойств последних являются основной целью одного из разделов книги. В книге описано также целенаправленное комплексное экспериментальное исследование влияния условий пассивации на временные характеристики процесса воспламенения и кинетику образования защитной пленки на поверхности наночастиц. Исследовано влияние факторов, лимитирующих диффузию активных компонентов газовой среды внутрь порошковой засыпки, и выработаны рекомендации для проведения процесса пассивации в оптимальных условиях. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования обеспечивают качественный скачок в понимании процесса воспламенения и пассивации нанопорошков металлов, что позволит существенно снизить или исключить риски возникновения техногенных аварий при производстве, хранении, транспортировке и переработке нанопорошков.

Литература

1. Merzhanov A. G.: «Theory and Practice of SHS: Worldwide State of the Art and the Newest Results», *Int. J. SHS*, 1993, V. 2, P. 113.
2. V. M. Shkiro, G. A. Nersisyan, I. P. Borovinskaya, A. G. Merzhanov, V. I. Shekhtman. Synthesis of carbides of tantalum by SVS method. *Powder metallurgy*, 1979, V. 4, issue 196, P. 14 (in Russian).
3. Alexander S. Rogachev, Alexander S. Mukasyan, *Combustion for material synthesis*, CRC-Press, 2014, ISBN-13978-1482239515.
4. Zeldovich Ya. B., and Frank-Kamenetskii D.A., *Theory of uniform flame propagation*, *Zh. Fiz. Khim.*, 1938, V. 12, P. 100 (in Russian).
5. Haykin B. I., and Merzhanov A. G.: «Theory of Thermal Propagation of a Chemical Reaction Front», *Combust. Explosives and Shock Waves*, 1966, V. 2, P. 22 (in Russian).
6. Merzhanov A. G.: *Arch. Procesow Spalania*, 1974, V. 5, issue 1, P. 17.
7. Merzhanov A. G.: «SHS-process: Combustion Theory and Practice», *Arch. Comb.*, 1981, V. 1, P. 23.
8. Lakshmikantha M. G., and Sekhar J. A.: «Analytical Modeling of the Propagation of a Thermal Reaction Front in Condensed Systems», *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, V. 77, issue 1, P. 202.
9. Lakshmikantha M. G., and Sekhar J. A.: «An Investigation on the Effect on Porosity and Diluents on Micropyretic Synthesis», *Metall. Trans. A*, 1993, V. 24A, P. 617.
10. Smolyakov V. K.: «Inert Additive Melting in a Gasless Combustion Wave», *Combust., Explosives and Shock Waves*, 2002, V. 38, issue 5, P. 559.
11. Fu Z. Y., Yuan R. Z., Munir Z. A., and Yang Z. L.: «Fundamental Study on SHS Preparation of TiB₂-Al Composites», *Int. J. SHS*, 1992, V. 1, issue 1, P. 19.
12. Li H. P., and Sekhar J. A.: «The Influence of the Reactant Size on the Micropyretic Synthesis of NiAl Intermetallic Compounds», *J. Mater. Res.*, 1995, V. 10, issue 10, P. 2471–2480.
13. Li H. P.: «Investigation of Propagation Modes and Temperature/Velocity Variation on Unstable Combustion Synthesis», *J. Mater. Res.*, 2002, V. 17, issue 12, P. 3213.
14. Bhattacharya A. K.: «Green Density of a Powder Compact and Its Influence on the Steady-State Wave Velocity in Combustion Synthesis of Condensed Phase», *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, V. 74 (9), P. 2113.
15. Kachelmyer C. R., Varma A., Rogachev A. S., and Sytschev A. E.: «Influence of Reaction Mixture Porosity on the Effective Kinetics Gasless Combustion Synthesis», *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, V. 37, P. 2246.
16. Rice R. W.: «Review Microstructural Aspects of Fabricating Bodies by Self-propagating Synthesis», *J. Mater. Sci.*, 1991, V. 26, P. 6533.
17. Lau C., Mukasyan A. S., and Varma A.: «Reaction and Phase Separation Mechanisms during Synthesis of Alloys by Thermite Type Combustion Reactions», *J. Mater. Res.*, 2003, V. 18, issue 1, P. 121.
18. Merzhanov A. G., and Haykin B. I.: «Theory of Combustion Waves in Homogeneous Media», *Progr. Energy Combust. Sci.*, 1988, V. 14, P. 1.
19. Belyaev A. F., About relaxation mechanism of propagation on the heterogeneous exothermic systems, *Zh. Fiz. Khim.*, 1938, V. 12, P. 94 (in Russian).
20. Hardt A. P., and Phung P. V.: «Propagation of Gasless Reactions in Solids I. Analytical Study of Exothermic Intermetallic Reaction Rates», *Combust. Flame*, 1973, V. 21, P. 77–89.
21. Merzhanov A. G., Gordoplov Y. A., and Trofimov V. S.: «On the Possibility of Gasless Detonation in Condensed Systems», *Shock Waves*, 1998, V. 8, P. 157–159.

22. Gur»ev D. L., Gordopolov Y.A., Batsanov S.S., Merzhanov A.G., and Fortov V.E.: «Solid-state Detonation in the Zinc-sulfur System», *Appl. Phys. Lett.*, 2006, V. 88, P. 024102–1:3.
23. Pantoya M.L., and Granier J.J.: «Combustion Behavior of Highly Energetic Thermites: Nano versus Micron Composites», *Propell., Explos., Pyrotech.*, 2005, V. 30, P. 53.
24. P. Apinhatat and N. Pittayaprasertkul, Experimental Investigation on Pyrotechnic Igniter for Solid Rocket Motor, 5th International Conference on Chemical Engineering and Applications, 2014, IACSIT Press, Singapore, V. 74, P. 15.
25. Apinhatat P., Mass and Energy Balance Technique for Rocket Motor Igniter Design Criteria with a High Free Volume, The 44th International Annual Conference of the Fraunhofer, 2013, ICT, Germany, P. 95.
26. Carr, C. E. and Thomas, M. J., Factors Influencing BKNO₃ Igniter Performance, 1987, AIAA Paper No. 87–1985.
27. Robertson, W. E., Igniter Material Considerations and Applications, 1972, AIAA Paper No. 72–1195.
28. R.B. Morrow, M.S. Pines, Small Sounding Rockets, Small Rockets Press, 2000.
29. Wells J.E.: «Apparatus and Process for Producing Predominately Iron Alloy Containing Magnesium», US Patent 4.519.838, 28 May 1985.
30. Baldi A.L.: «Metal Treatment», US Patent 5.182.078, 26 January 1993.
31. Armstrong R.: «Models for Gasless Combustion in Layered Materials and Random Media», *Combust. Sci. Technol.*, 1990, V. 71, P. 155–174.
32. Lewis B., and von Elbe G.J., *J. Chem. Phys.*, 1934, V. 2, P. 537.
33. M.M. Pacheco, Self-sustained High-temperature Reactions: Initiation, propagation and synthesis, proefschrift, Universidad Carlos III de Madrid, ISBN 978-90-77172-27-8 Printed by PrintPartners Ipskamp, The Netherlands. (www.ppi.nl)
34. J.D. Buckmaster, The Mathematics of Combustion, *Frontiers in Combustion Vol. 2*, SIAM, Philadelphia, PA, 1985.
35. S.R. Turns, An Introduction to Combustion: Concepts and Applications, McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering. 2nd Ed., Singapore, McGraw-Hill, 2000.
36. M. Sahraoui and M. Kaviany, Direct simulation vs volume-averaged treatment of adiabatic premixed flame in a porous medium, *Int. J. Heat Mass Trans.* 1994, V. 37, P. 2817.
37. C. Lu and Y.C. Yortsos, Pattern formation in reverse filtration combustion, *Phys. Rev. E: Stat. Nonlin. Soft Matt. Phys.*, 2005, V. 72, doi: 10.1103/PhysRevE. 72.036201
38. O. Zik and E. Moses, Fingering instability in combustion: an extended view, *Phys. Rev. E: Stat. Nonlin. Soft Matt. Phys.*, 1999, V. 60, P. 518.
39. L. Kagan and G. Sivashinsky, Pattern formation in flame spread over thin solid fuels, *Combust. Theory Model.*, 2008, V. 12, P. 269.
40. G. Debenest, V. Mourzenko, and J. Thovert, Smouldering in fixed beds of oil shale grains. A three-dimensional microscale numerical model, *Combust. Theory Model.*, 2005, V. 9, P. 113.
41. G. Rein, Computational model of forward and opposed smoldering combustion with improved chemical kinetics, Ph. D. diss., University of California, Berkeley, 2005.
42. T.J. Ohlemiller, Modeling of smoldering combustion propagation, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1985, V. 11, P. 277.
43. K. Ikeda and M. Mimura, Mathematical treatment of a model for smoldering combustion, *Hiroshima Math. J.*, 2008, V. 38, P. 349.
44. O. Zik, Z. Olami, and E. Moses, Fingering instability in combustion, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, V. 81, P. 3868.
45. O. Zik and E. Moses, Fingering instability in combustion: the characteristic scales of the developed state, *Proc. Combust. Inst.*, 1998, V. 27, P. 2815.

46. A. Fasano, M. Mimura, and M. Primicerio, Modelling a slow smoldering combustion process, *Math. Meth. Appl. Sci.* 2009, P. 1.

47. M.A. Decker and D.A. Schult, Dynamics of smoulder waves near extinction, *Combust. Theory Model.*, 2004, V. 8, P. 491.

48. Ijioma, E. R.; Ogawa, T.; Muntean, A., Pattern formation in reverse smoldering combustion: a homogenization approach, *Combustion Theory and Modelling*, 2013, V. 17, issue 2, P. 185.

В главе 1 настоящей книги представлена концепция волнового механизма образования квазистационарной зоны химической реакции для определения критических условий и времен задержки воспламенения, в том числе при учете тепловых потерь. Волновая теория воспламенения показала высокую эффективность при определении временных характеристик воспламенения в системах со сложным механизмом химического взаимодействия. Эта теория может быть также применена к описанию воспламенения в гетерогенных средах, в том числе гибридных газовзвесьях, содержащих горючее твердое топливо и горючий газ в окислительной окружающей среде.

В главе 2 показано, что задача об очаговом воспламенении сводится к исследованию динамики зоны реакции при условии охлаждения очага воспламенения инертной окружающей средой; при этом мощность химического источника тепла за время индукции (задержки воспламенения) можно считать приблизительно постоянной. На основании решения этой задачи проведено рассмотрение системы очагов воспламенения.

В главе 3 сформулирована новая конвективно-кондуктивная модель горения порошковых смесей, в которых температура горения выше, чем температура плавления одного из реагентов. Согласно этой модели конвективная теплопередача вызвана потоком расплава одного из реактивов при действии капиллярных сил и разности давлений газа перед расплавом и позади него; таким образом, скорость проникновения расплава в исходный порошок и есть скорость распространения волны горения. Конвективный механизм горения показал свою эффективность для объяснения аномально высокой скорости горения, обнаруженной при исследовании т. н. «безгазовых» систем, например, титан + сажа, а также титан + сажа + полистирол в условиях одномерной фильтрации примесных газов. Анализ доступных экспериментальных и теоретических работ показал, что в условиях выделения примесных газов конвективный механизм горения обусловлен потоком слоя расплава одного из реагентов под действием капиллярных сил. Сформулированы физические и математические модели конвективного горения «безгазовых» систем. Установлено, что реализация режима ускоряющегося горения требует наличия свободного объема, который не занят образцом. Показано, что в начальной стадии горения в случае, если размер свободного объема превышает размер образца, скорость фронта горения и давление газа увеличиваются экспоненциально. Получены аналитические выражения для расчета средней скорости конвективного горения. Анализ сформулированной конвективно-кондуктивной модели позволил объяснить различия, наблюдаемые экспериментально при горении «безгазовых» систем в условиях спутной, встречной и латеральной фильтрации примесных газов.

Глава 4 посвящена разработке теории пирофорности нанопорошков металлов и роли диффузии окислителя в нанопорошок. Выполнены экспериментальные исследования зависимости временных характеристик воспламенения нанопорошков металлов от состава газовой окружающей среды и времени пассивации нанопорошков после синтеза. Созданы эффективные оригинальные методы пассивации, позволяющие обеспечить требуемый уровень безопасности с целью уменьшения риска возникновения техногенных несчастных случаев при производстве, обработке, транспортировке и хранении нанопорошков при максимальном сохранении их уникальных свойств. Установлено, что оптимальным способом получения компактных образцов из нанопорошков железа при максимальном сохранении уникальных физико-химических свойств нанопорошка является прессование нанопорошка железа, полученного химико-металлургическим способом, в аргоне в таблетки и выдерживание их в бюксах с притертой пробкой в течение заданного времени на воздухе.

Глава 1. Теория зажигания конденсированных веществ. Волновой подход

Концепция волнового механизма образования квазистационарной зоны химической реакции введена одним из авторов для определения критических условий и времен задержек воспламенения с теплотерями. Показано, что взаимосвязь глубины выгорания и скорости промежуточной волны горения с величиной теплотер определяет особенности воспламенения в неадиабатических условиях. Волновая теория зажигания показала свою высокую эффективность при определении временных характеристик зажигания в системах со сложным механизмом химического взаимодействия (последовательные, параллельные, независимые реакции), а также при анализе процесса зажигания газозвеси твердых частиц нагретым телом в окислительной среде и гибридных газозвесей. Основные характеристики процесса воспламенения определены на основе волнового механизма образования зоны химической реакции, а именно время инертного прогрева, установление и нарушение теплового баланса; установлен физический смысл этих характеристик. Показано, что развитие процесса разогрева зависит от отношения характерных времен образования зоны химической реакции, способной независимо распространяться, и полного выгорания на поверхности образца. Вычислены критические значения коэффициента теплоотвода. Показано, что критические условия зажигания совпадают с критическими условиями возникновения промежуточной волны горения ПВГ. Определены основные характеристики процесса зажигания для реакции первого порядка. Результаты численного расчета подтвердили справедливость как основных предположений, так и результатов приближенного анализа. Предложено определять температуру зажигания из равенства внешнего теплового потока тепловому потоку из зоны реакции в ПВГ, максимальная температура которой равна температуре зажигания. Показано, что разогрев является инертным при температурах поверхности меньших температуры зажигания; время этой стадии составляет большую часть задержки воспламенения t_{ig} . Это позволяет выразить t_{ig} через характеристики ПВГ. Разработан аналитический метод вычисления временных характеристик воспламенения пористого тела в условиях встречной нестационарной фильтрации. Установлено, что скорость нагрева вещества в течение воспламенения близка к скорости нагрева этого вещества промежуточной волной фильтрационного горения (ПВФГ) с максимальной температурой, равной температуре зажигания. Также предложен метод аналитического вычисления характеристик зажигания пористого образца потоком нагретого газа (спутная нестационарная фильтрация).

§ 1. Зажигание при наличии теплоотвода с боковой поверхности

В этом параграфе вводится понятие волнового механизма образования квазистационарной зоны химической реакции [1] для определения критических условий и времени задержки зажигания при наличии тепловых потерь в окружающую среду. В работах [2, 3] критические условия находились согласно стационарной теории. Однако эта теория не позволяет рассчитать временные характеристики зажигания, а также учесть влияние выгорания на закономерности воспламенения конденсированных веществ. Как показывают результаты данного параграфа, именно связь глубины выгорания η и скорости промежуточной волны ω с величиной потерь тепла в окружающую среду определяют специфику воспламенения в неадиабатических условиях.

Рассмотрим обычную в тепловой теории зажигания модель процесса. На границе полубесконечного тела радиусом r_0 , способного к экзотермическому превращению в момент времени $t = 0$, температура мгновенно достигает значения T_3 ($T_3 > T_n$) и затем не меняется. На боковой поверхности тела происходит теплообмен с окружающей средой. Предполагается, что он подчиняется закону Ньютона и характеризуется параметром α . Считается, что в результате реакции образуются только конденсированные продукты и при начальной температуре скорость реакции $W = 0$. Система уравнений, описывающая такой процесс в безразмерных переменных, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + f(\eta) \exp \left[\frac{\theta}{(1 + \beta \theta)} \right] - z(\theta + \theta_n),$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \mathcal{H}(\eta) \exp \left[\frac{\theta}{(1 + \beta \theta)} \right] = W(\theta, \eta),$$

Начальные и граничные условия:

$$\tau = 0, \xi > 0: \quad \theta(\xi) = -\theta_n, \eta(\xi) = 0,$$

$$\tau > 0, \xi = 0: \quad \theta(\tau) = 0,$$

$$\xi \rightarrow \infty: \quad \partial \theta / \partial \xi = 0.$$

Здесь

$$\tau = t / t_*; \quad t_* = t_{ад}(T_3) = \frac{cRT_3^2}{EQk_0} \exp \left(\frac{E}{RT_3} \right);$$

$$\theta = \frac{E(T - T_3)}{RT_3^2}; \quad \xi = \frac{x}{x_*}; \quad x_* = \sqrt{at_{ад}}; \quad a = \frac{\lambda}{c\rho_0};$$

$$\theta_n = \frac{E(T_3 - T_n)}{RT_3^2}; \quad \beta = \frac{RT_3}{E}; \quad \gamma = \frac{cRT_3^2}{QE}; \quad z = \frac{\alpha t_{ад}}{c\rho_0};$$

T – температура; x – координата; t – время; η – относительная концентрация продуктов реакции; Q – тепловой эффект реакции на единицу массы вещества; c, ρ_0 – теплоемкость и плотность вещества, λ – коэффициент теплопроводности; k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; θ, ξ, τ – безразмерные температура, координата и время; $f(\eta)$ – функция, характеризующая зависимость скорости реакции от глубины превращения исходного вещества; $W(\theta, \eta)$ – скорость реакции выгорания исходного реагента.

При анализе процесса зажигания считаем выполненными обычные в теории воспламенения неравенства $\gamma \ll 1, \beta \ll 1$. Прежде, чем перейти к непосредственному определению характеристик зажигания, положим [1], что весь процесс воспламенения можно разбить на стадии: инертный прогрев, распространение зоны реакции, тепловой взрыв. Зажигание начинается со стадии инертного прогрева, когда можно пренебречь реакционным тепловыделением и зона химической реакции отсутствует. Длительность стадии инертного прогрева τ_n определяется приравниванием потока тепла от нагревателя q_n потоку тепла $q_{ст}$ в некоторой промежуточной волне горения (ПВГ). ПВГ – это стационарная волна горения с максимальной температурой, равной температуре зажигания. При $\tau = \tau_n$ по веществу начинает двигаться волна превращения ПВГ, в которой и возникает квазистационарная зона химической реакции. Когда размер этой зоны $\xi_p = \omega(\tau = \tau_n)$ станет равным ширине зоны реакции в ПВГ ($\tau = \tau_0$), все тепло, идущее на нагрев вещества, будет давать химическая реакция, а градиент температур на поверхности станет равным нулю. При дальнейшем увеличении зоны реакции тепло не успевает отводиться в холодные слои вещества. На профиле температур появляется максимум, и нагреватель становится холодильником. Когда максимум сместится вправо на величину $\xi_{ст}$, поток тепла в нагреватель станет равным потоку тепла в исходное вещество; в этом месте и происходит срыв теплового равновесия – воспламенение вещества ($\tau = \tau_3$). Таким образом, для определения τ_n, τ_0, τ_3 необходимо рассчитать основные параметры промежуточной волны горения: скорость ω , размер зоны реакции $\xi_{ст}$, поток тепла, идущий на нагрев холодных слоев вещества $q_{ст}$.

Для выяснения качественной стороны вопроса о влиянии теплотерь на закономерности зажигания конденсированных систем рассмотрим простейшую реакцию нулевого порядка. Считаем, что T_3 существенно ниже адиабатической температуры горения $T_r = T_n + Q/c$. Отметим, что для этого случая имеются результаты численных экспериментов в широком диапазоне изменения коэффициента теплоотдачи [3], что позволяет проводить сравнение характеристик зажигания, полученных численными и приближенными методами.

В соответствии с классификацией волн горения [4] введенная нами ПВГ относится к элементарным моделям горения второго рода, для которых скорость распространения определяется неполным превращением вещества в ведущей зоне. Расчет основных характеристик неадиабатических волн

горения второго рода с заранее известной максимальной температурой проведен в [5], где показано, что для реакции нулевого порядка параметры фронта выражаются через характеристики адиабатической волны (ω_0 , η_0) и эффективный коэффициент теплопотерь $A = z/\omega_0^2$:

$$\eta_k = \eta_0 / (1 - A), \quad \omega = \omega_0 (1 - A), \quad (1.1)$$

$$\omega_0 = \sqrt{2}/\theta_n, \quad \eta_0 = \gamma \theta_n.$$

Поток тепла из зоны реакции q_{ct} совпадает с его значением в адиабатической волне горения и не зависит от уровня тепловых потерь z и глубины превращения η_k :

$$q_{ct} = \omega \eta_k / \gamma = \omega_0 \eta_0 / \gamma = \sqrt{2}.$$

Аппроксимируем источник эквивалентным по площади прямоугольником, высота которого равна максимуму скорости тепловыделения ($W_{\max}/\gamma = 1$), а ширина определяется из равенства интегрального тепловыделения реального и модельного источников ($\xi_{ct} = \sqrt{2}$). Поток тепла от нагревателя q_n можно найти из известного распределения температур в полуограниченном стержне без теплоизолированной боковой поверхности, на торце которого поддерживается постоянная температура [6]:

$$q_n = \theta_n \left[(\pi\tau)^{-1/2} \exp(-z\tau) + z^{1/2} \operatorname{erf} \left[(z\tau)^{1/2} \right] \right].$$

При малых значениях $z\tau_n$ разложим выражение в квадратных скобках в ряд и, ограничиваясь первым членом, получим

$$q_n = \theta_n \left[\frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} + \frac{z\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}} \right]. \quad (1.2)$$

Таблица 1

θ_n	γ	β	$z \cdot 10^2$	$\tau_n(3)$	$\tau_n(\text{ЭВМ})$	$\tau_0(4)$	$\tau_0(\text{ЭВМ})$	$\tau_1(5)$	$\tau_1(\text{ЭВМ})$	Режим
10	0	0	0.1	-	-	27	26.54	37	37.25	+
10	0	0	0.5	-	-	32	31.05	45.3	44.5	+
10	0	0	1.0	-	-	41.5	41.2	61.5	56.5	+
10	0	0	1.5	-21.5	-19.6	64.6	60.13	104	83.75	+
10	0.02	0	1.0	23.3	21.6	41.5	41.2	61.5	55.8	+
10	0.02	0	1.3	24.6	23.4	52	51	60	70.4	+
10	0.02	0	1.5	-6.15	-7.2	64.5	-	-	-	-
10	0.07	0	0.8	4.3	4.7	-26.15	-27.8	-46.15	-43.8	-
5	0.02	0.5	6.0	5.4	5.8	10	10	16.7	16.8	+
5	0.04	0.5	1.0	5.76	6.4	15.4	15.6	25.4	25.6	+
5	0.04	0.5	4.0	6	6.8	19	19.8	32.3	31.8	+
5	0.04	0.5	5.0	6.15	7.0	22	22.8	38	40	+
5	0.04	0.5	5.5	7	8.0	26.15	-	-	-	+
5	0.04	0.5	6.0	7	8.0	47	-60	-87	-102	-
5	0.02	0.5	7.0	-	-	47	-	-	-	-
5	0.01	0.5	7.0	-	-	-	-	-	-	+

Примечание. + зажигание, – потухание. В численных расчетах время инертного прогрева определялось из формулы

$$q_n(\tau_n) = q_x(\tau_n), \text{ где } q_n = \left. \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right|_{\xi=0}, \quad q_x = \int_0^{\infty} \exp[\theta/(1 + \beta\theta)] d\xi.$$

Приравнявая (1.2) потоку тепла в ПВГ $q_{\text{ст}} = \sqrt{2}$, найдем

$$\tau_n = \frac{\theta_n^2}{2\pi} \left(1 + \frac{\theta_n^2}{2\pi} z \right)^2 = \tau_n^0 (1 + \tau_n^0 z)^2, \quad (1.3)$$

где τ_n^0 – время инертного прогрева без теплопотерь. Зная скорость волны реакции, а также $\xi_{\text{ст}}$ и τ_n , легко определить времена установления τ_0 и срыва теплового равновесия τ_3 :

$$\tau_0 = \tau_n + \frac{\xi_{\text{ст}}}{\omega} = \frac{\theta_n^2}{2\pi} \left(1 + \frac{\theta_n^2}{2\pi} z \right)^2 + \frac{\theta_n}{1 - 0.5 z \theta_n^2}, \quad (1.4)$$

$$\tau_3 = \tau_n + \frac{2\xi_{\text{ст}}}{\omega} = \frac{\theta_n^2}{2\pi} \left(1 + \frac{\theta_n^2}{2\pi} z \right)^2 + \frac{2\theta_n}{1 + 0.5 z \theta_n^2}. \quad (1.5)$$

Сравнение значений τ_n , τ_0 , τ_3 , найденных по формулам (1.3) – (1.5), с результатами численного решения исходной системы уравнений показало их хорошее совпадение (Таблица 1). Для $\theta_n = 10$ и $\gamma = 0$ результаты численного счета взяты из [3], а для других значений параметров получены одним из авторов.

При выводе (1.4), (1.5) полагали, что за время формирования зоны реакции τ_3 шириной $2\xi_{\text{ст}}$ вещество на поверхности не успевает полностью выгореть. Однако с ростом температуры нагревателя и коэффициента теплопотерь это условие может быть нарушено: τ_3 станет больше времени полного выгорания вещества $\tau_v = \gamma^{-1}$ при T_3 . Это означает, что между зоной интенсивной химической реакции и нагревателем образуется область продуктов, где скорость тепловыделения равна нулю. Возникновение эффекта отрыва зоны интенсивной химической реакции от нагретой до высокой температуры поверхности и служит критерием, разделяющим нормальные и вырожденные режимы зажигания.

Дальнейшее увеличение теплопотерь приведет к достижению критических условий зажигания – предельным условиям существования промежуточной волны горения ПВГ. Пределу горения отвечает такое значение z , когда происходит полное превращение вещества в зоне реакции [5]. Положив в (1.1) $\eta_k = 1$, найдем критические условия зажигания

$$z_{\text{кр}} = \frac{2}{\theta_n^2} (1 - \gamma\theta_n) = (1 - \eta_0) \omega_0^2. \quad (1.6)$$

При $z > z_{\text{кр}}$ зажигание становится невозможным, процесс химического превращения затухает. Следует отметить, что при $z \approx z_{\text{кр}}$ стадия инертного прогрева составляет незначительную часть времени задержки зажигания (см. таблицу 1).

Таким образом, при $T_3 \ll T_r$ действие нагревателя приведет к воспламенению конденсированного вещества только тогда, когда в результате нагрева тела образуется зона реакции, способная к самостоятельному распространению, т. е. $\xi_p = \xi_{ct}$. Отсюда следует определение момента зажигания – зажигание произошло, если образовалась зона реакции, способная к распространению без внешнего подвода энергии. Для $T_3 \ll T_r$ этому условию отвечает момент установления теплового равновесия τ_0 . Развитие процесса при $\tau > \tau_0$ определяет, каким образом происходит выход на режим высокотемпературного горения. При $T_3 \geq T_r$ для определения момента зажигания можно использовать условие, предложенное в [8] – количество тепла в нагретой области должно быть больше запаса тепла в прогретом слое стационарной волны горения.

Обобщение полученных результатов на случай произвольной кинетической функции $f(\eta)$ не представляет трудностей. Продемонстрируем это на примере реакции первого порядка $f(\eta) = 1 - \eta$. Так же как и для реакции нулевого порядка, вычисление характеристик зажигания начнем с определения параметров ПВГ. В соответствии с методом узкой зоны [9] оставим в зоне реакции только старшие члены уравнения теплопроводности и после интегрирования для потока тепла из зоны реакции получим

$$q_{ct} = 2 \int_{\theta_n}^0 \exp[\theta/(1 + \beta\theta)](1 - \eta) d\theta. \quad (1.7)$$

Для вычисления интеграла в (1.7) учтем специфику процессов горения, когда источник сосредоточен в узкой области изменения температуры вблизи $\theta = 0$. Тогда при вычислении (1.7) вместо $f(\eta)$ можно использовать среднее значение этой величины при изменении η от 0 до η_k

$$f(\eta)_{cp} = \frac{1}{\eta_k} \int_0^{\eta_k} f(\eta) d\eta = 1 - \eta_k/2. \quad (1.8)$$

Подстановка (1.8) в (1.7) позволяет определить q_{ct} и все остальные характеристики ПВГ:

$$q_{ct}^2 = 2(1 - 0.5\eta_k), \quad \omega = \eta q_{ct}/\eta_k, \quad \xi_{ct}^2 = 2(1 - 0.5\eta_k).$$

Таблица 2

θ_n	γ	β	$z_{кр} \cdot 10^2 (\text{ЭВМ})$	$z_{кр} \cdot 10^2 (6)$
10	0.02	0	1.4	1.6
10	0.01	0	1.7	1.8
10	0.05	0	0.65	1.0
5	0.01	0.05	7.4	7.6
5	0.02	0.05	6.5	7.2
5	0.04	0.05	5.7	6.4
5	0.10	0.05	< 2.5	4.0

Приравняв q_{ct} потоку тепла, идущему на нагрев исходного вещества, найденному из распределения температуры в зоне прогрева ПВГ, получим соотношения, связывающие ω и η_k с уровнем теплопотерь A

$$\omega = B\omega_0 \left(1 - \frac{A}{B^2}\right), \quad \eta_k = \frac{\eta_0}{(1 - A/B^2)}, \quad B = \left(\frac{1 - 0.5\eta_k}{1 - 0.5\eta_0}\right)^{1/2} \quad (1.9)$$

$$A = \frac{z}{\omega_0^2}, \quad \omega_0 = \frac{\sqrt{2}}{\theta_n} (1 - 0.5\eta_0)^{1/2} = \omega(z=0), \quad \eta_0 = \eta(z=0) = \gamma\theta_n.$$

Так же как для реакции нулевого порядка, пределу существования ПВГ отвечает такое значение параметра z , когда достигается полное превращение исходного реагента. Положив в (1.9) $\eta_k = 1$, найдем скорость волны на пределе распространения и критический уровень тепловых потерь

$$\omega_{кр} = \omega(\eta_k = 1) = \gamma, \quad z_{кр} = (1 - \gamma\theta_n) / \theta_n^2.$$

Согласно [1], эти условия одновременно являются критическими условиями зажигания. При $z > z_{кр}$ воспламенения нет. Приравнявая q_n потоку тепла из зоны реакции $q_{ст}$, получаем

$$\tau_n = \frac{\theta_n^2}{\pi q_{ст}^2} \left(1 + \frac{\theta_n^2 z}{\pi q_{ст}^2}\right)^2.$$

Зная ω , $\xi_{ст}$ и τ_n , находим и величины

$$\tau_0 = \tau_n + \xi_{ст} / \omega = \tau_n + \eta_k / [\gamma(1 - 0.5\eta_k)],$$

$$\tau_3 = \tau_n + 2\xi_{ст} / \omega = \tau_n + 2\eta_k / [\gamma(1 - 0.5\eta_k)].$$

Сравнение времени формирования τ_3 зоны реакции шириной $2\xi_{ст}$ и характерного времени выгорания вещества на поверхности τ_b для реакции первого порядка $\tau_b = 1/\gamma$ позволяет создать классификацию режимов воспламенения.

Кроме приближенного анализа задачи осуществляли численное интегрирование исходной нестационарной системы уравнений. Интегрирование было выполнено на неравномерной пространственной сетке по неявной схеме на четырехточечном Т-образном шаблоне. Численный счет полностью подтвердил физическую картину развития процесса воспламенения, положенную в основу расчета, а также основные выводы приближенного анализа. Оказалось, что $z_{кр}$ есть функция произведения $\gamma\theta$, причем результаты приближенного анализа дают верхнюю оценку для $z_{кр}$ (таблица 2).

На рис. 1.1, I и рис. 1.2, а показано характерное распределение температуры в веществе $\theta(\xi, \tau)$, а также поток тепла от нагревателя $q_n = -\theta'_\xi \Big|_{\xi=0}$, количество тепла, выделяемое в результате химического превращения $q_x = \int_0^\infty W/\gamma d\xi$, и общее количество тепла, идущее на нагрев вещества $q_c = q_n + q_x$, в различные моменты времени, найденные в результате численного решения исходной системы для $z < z_{кр}$. Там же приведены значения τ_n и τ_0 , вычисленные по формулам (1.3), (1.4). Видно, что на стадии инерт-

ного прогрева основной вклад в нагревание вещества вносит поток тепла от нагревателя $q_n < q_x$. На стадии формирования зоны химической реакции ($\tau_n < \tau < \tau_0$) $q_{ст}$ меняется очень слабо и близко к значению потока тепла в ПВГ, тепловыделение от химической реакции $q_x > q_n$. Изменение q_n и q_x на этом этапе носит практически линейный характер, как это и следует из предложенной модели развития процесса.

При $z > z_{кр}$ и тех же значений основных параметров θ_n и γ происходит затухание процесса химического превращения (см. рис. 1.1, II, рис. 1.2, б). На первой стадии прогрева $\tau < \tau_n$, изменение q_n , q_x , q_c происходит так же, как и при $z < z_{кр}$. Затем следует стадия образования зоны химической реакции $\tau > \tau_n$. Ее размеры увеличиваются пропорционально времени, и вместе с ней растет и тепловыделение от химической реакции. Однако до достижения момента установления теплового равновесия τ_0 вещество на поверхности тела выгорит, и дальнейшее расширение зоны реакции станет невозможным. Тепловыделение от химической реакции не может обеспечить поток тепла в холодные слои вещества, необходимый для существования промежуточной волны горения. Достигнув максимума в момент $\tau = \tau_b$, q_x начинает уменьшаться. После выгорания вещества в поверхностных слоях образца распределение температуры $\theta(\xi, \tau)$ и поток тепла на поверхности q_n стремятся к своим стационарным значениям, найденным из решения инертной задачи [6].

Как показали результаты численных расчетов, развитие процесса нагрева зависит от соотношения времен τ_0 и $\tau_b = 1/\gamma$. Если $\tau_0 > \tau_b$, то стадия прогрева заканчивается воспламенением вещества (см. рис. 1.1, I, рис. 1.2, а). При $\tau_0 < \tau_b$ ширина зоны реакции не может достигнуть своего значения в ПВГ $\xi_{ст}$, поэтому распределение волны реакции невозможно и процесс зажигания не реализуется (см. рис. 1.1, II, рис. 1.2, б). Таким образом, для нормальных режимов зажигания ($\tau_0(z=0) < \tau_b$) уточненное условие для нахождения $z_{кр}$ имеет вид

$$\tau_0 = \frac{\theta_n^2}{2\pi} \left(1 + \frac{\theta_n^2}{2\pi} z_{кр} \right)^2 + \frac{\theta_n}{1 - 0.5 z_{кр} \theta_n^2} = \frac{1}{\gamma}$$

Для определения $z_{кр}$ в вырожденных режимах зажигания ($\tau_0(z=0) < \tau_b$) следует пользоваться результатами численного счета, так как выражение (1.6) дает завышенные значения.

Итак, на основе волнового механизма образования зоны химической реакции определены основные характеристики процесса зажигания: времена инертного прогрева, установления и срыва теплового равновесия, и выявлен их физический смысл. Показано, что развитие процесса нагрева вещества зависит от соотношения времен формирования зоны химической реакции, способной к самостоятельному распространению τ_0 , и полного выгорания на поверхности образца τ_b . Рассчитаны критические значения коэффициента теплопотерь. Оказалось, что критические условия зажигания совпадают с предельными условиями существования промежуточной волны горения. Определены основные характеристики процесса зажигания для реакции первого порядка. Результаты численных расчетов подтвердили правильность основных допущений, положенных в основу расчета, а также основные выводы приближенного анализа.

Рисунки к § 1

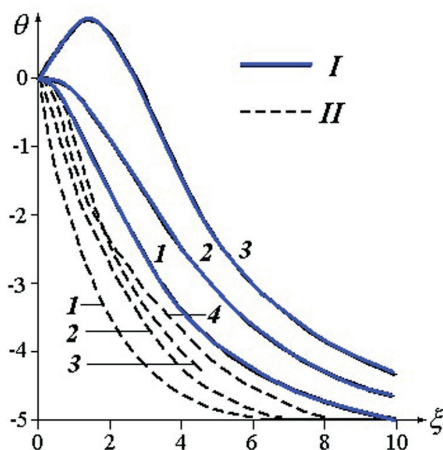
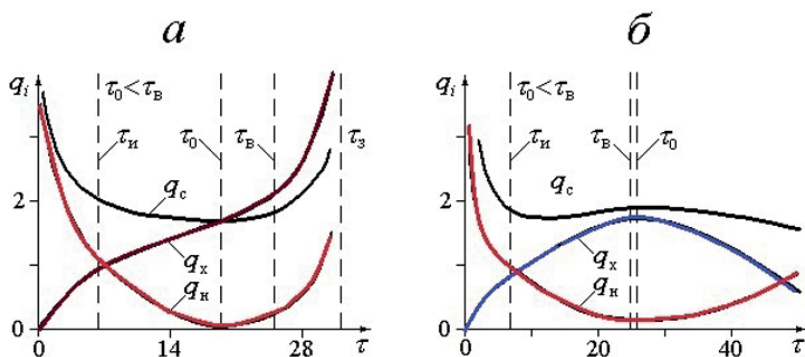


Рис. 1.1. Распределение температуры в веществе в различные моменты времени; $\theta_0 = 5$, $\gamma = 0.04$, $\beta = 0.05$, $\tau_0 = \gamma^{-1} = 25$.
 $I - z = 0.05$; $II - z = 0.06$. τ : 1–10, 2–20, 3–30, 4–60. $z = 0.05$;



В следующем параграфе описан приближенный метод расчета характеристик зажигания конденсированных веществ постоянным потоком энергии при сложном механизме взаимодействия. При этом использован подход, развитый в предыдущем параграфе. Определены режимы воспламенения при протекании в веществе двух конкурирующих экзотермических реакций. Вычислены значения параметров, разделяющих режимы, и изучена последовательность смены режимов. Получены простые аналитические выражения для определения времени задержки зажигания τ_{au} и температуры воспламенения T_3 в каждом из режимов. Выводы приближенного анализа полностью подтверждены результатами численного интегрирования. Ошибка в определении τ_{au} не превысила 10%. Получены выражения для определения характеристик зажигания при протекании в веществе N конкурирующих экзотермических реакций.

§ 2. Зажигание тепловым потоком при протекании двух экзотермических последовательных реакций

Применение методов классической тепловой теории зажигания [3, 10, 11] для расчета характеристик воспламенения при сложном химическом взаимодействии, когда в веществе протекает несколько реакций, встречает серьезные затруднения. К настоящему времени известно небольшое число работ, посвященных анализу процесса воспламенения конденсированных веществ при сложной кинетической схеме [12–16]. В одних работах характеристики зажигания были определены в результате численных расчетов исходной системы уравнений, а в других – с помощью метода сращиваемых асимптотических разложений (САР). Выражения для временных характеристик, полученных методом САР, имеют громоздкий вид и вычисления по ним сложны и трудоемки. Однако ни численные расчеты, ни метод САР не позволили выявить специфику зажигания при протекании сложных реакций и создать классификацию режимов воспламенения.

В данной работе рассмотрен процесс зажигания тепловым потоком нелетучего конденсированного вещества, способного к химическому превращению по схеме: $B \rightarrow A \rightarrow C$ (конкурирующее параллельное превращение исходного вещества).

Рассматривается следующая модель процесса. На границе полубесконечного тела задается постоянный тепловой поток $q_0 = \lambda \partial T / \partial x$. В результате прогрева в веществе начинается интенсивная химическая реакция, приводящая к его воспламенению. Будем считать, что в результате реакций образуются только твердые вещества и фазовых переходов нет. Химическое превращение протекает по реакциям нулевого порядка, а его скорость при начальной температуре T_n пренебрежимо мала. Уравнение сохранения энергии, описывающее процесс в безразмерных переменных, имеет вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right) + PK \left[\frac{\theta}{\varphi(1 + \beta\theta)} \right], \quad (2.1)$$

$$\tau = 0: \theta = \theta_n,$$

$$\xi = 0: \partial \theta / \partial \xi = -\sigma_0; \quad \xi = \infty: \partial \theta / \partial \xi = 0.$$

Используемые безразмерные величины:

$$\theta = \frac{E_1(T - T_*)}{RT_*^2}; \quad \tau = t / t_*; \quad t_* = \frac{c_p RT_*^2}{Q_1 E_1 k_{10}} \exp\left(\frac{E_1}{RT_*}\right);$$

$$\theta_n = \frac{E_1(T_n - T_*)}{RT_*^2}; \quad \xi = x / x_*; \quad x_*^2 = \chi t_*; \quad \beta = RT_* / E_1;$$

$$K = \frac{k_{20}}{k_{10}} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT_*}\right); \quad \varphi = E_1 / E_2; \quad P = Q_2 / Q_1;$$

$$\sigma_0 = E_1 x_* q_0 / RT_*^2 \lambda.$$

где T – температура, x – координата, t – время, Q_p , E_i , k_{i0} – тепловой эффект, энергия активации и предэкспонент i -й реакции; Cp , χ , λ – теплоемкость, коэффициенты температуропроводности и теплопроводности среды; R – газовая постоянная, T_* – масштабная температура, которая выбирается из физических соображений; q_0 – поток тепла на поверхности тела.

Как известно, основные трудности при вычислении характеристик зажигания в условиях нагрева постоянным тепловым потоком состоит в определении температуры воспламенения вещества T_3 и формулировке критических условий зажигания. Численный счет, проведенный ранее [3, 10, 11], позволил выявить следующие основные особенности процесса воспламенения, которые должна учитывать приближенная теория: профиль температуры близок к инертному профилю вплоть до момента резкого роста температуры на поверхности конденсированного вещества; момент равенства тепловыделения от химической реакции Q_x теплоприходу от внешнего источника тепла σ_0 практически совпадает с временем зажигания, определяемым как резкий рост температуры на поверхности тела.

На основании этого в качестве T_3 примем такую температуру поверхности тела, когда выполняется равенство

$$\sigma_0 = Q_x, \quad (2.2)$$

где

$$Q_x = \int_0^\infty \left\{ \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) + PK \exp\left[\frac{\theta}{\varphi(1+\beta\theta)}\right] \right\} d\xi \quad (2.3)$$

При вычислении интеграла (2.3) учтем особенности профиля температуры вблизи поверхности. Как показывают результаты расчетов, проведенных в [3,10,11] и авторами, вплоть до выполнения равенства (2.2) этот профиль близок к линейному профилю с наклоном σ_0 . В этом случае изменение температуры в поверхностных слоях вещества определяется следующим уравнением:

$$\theta(\tau, \xi) = \theta_s - \sigma_0 \xi, \quad (2.4)$$

где θ_s – температура на поверхности вещества ($\xi = 0$). Так как все рассмотрение ведется для сильно активированных реакций $E_i (T_3 - T_n) / (RT_3^2) \gg 1$, то основной вклад в интеграл (2.3) дают поверхностные слои вещества, в которых изменение температуры относительно максимальной составляет величину порядка одного характерного интервала. Линейный профиль формально можно продлить до $+\infty$, так как при низких температурах скорость химических реакций пренебрежимо мала. Если в качестве масштабной температуры T_* выбрать температуру воспламенения вещества T_3 , то выражение для Q_x в момент зажигания ($Q_s = 0$) с учетом (2.4) примет вид

$$Q_x = \int_0^\infty [\exp(-\sigma_0 \xi) + PK \exp(\sigma_0 \xi / \varphi)] d\xi = (1 + \varphi PK) / \sigma_0 \quad (2.5)$$

Учитывая линейность профиля температуры, выражение (2.2) имеет простой физический смысл: в момент зажигания тепловыделение от химической реакции равна потоку тепла в холодные слои вещества, что совпадает с критическим условием теплового взрыва при перепаде температур $\theta_n > 1$.

Подставляя (2.5) в (2.2), имеем

$$\sigma_0^2 = (1 + \varphi PK). \quad (2.6)$$

Однако более удобно определять T_3 из равенства

$$\sigma_0^2 = 2(1 + \varphi PK) = q_{ct}^2 \quad (2.7)$$

где q_{ct} – поток тепла из зоны реакции в стационарной волне горения, максимальная температура которой равна температуре воспламенения T_3 . Такой выбор масштабной температуры (2.7) позволяет создать единую классификацию режимов зажигания для граничных условий первого и второго рода. В размерных переменных соотношение (2.7) принимает вид:

$$q_0^2 = 2\lambda\rho Q_1 \frac{RT_3^2}{E_1} k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_3}\right) \times \left[1 + \frac{E_1 Q_2 k_{20}}{E_2 Q_1 k_{10}} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT_3}\right)\right]. \quad (2.8)$$

При сравнении (2.6) и (2.7) видно, что выражения σ_0 отличаются только постоянным множителем $\sqrt{2}$, т.е. влияние тепловыделения от каждой реакции учитывается одинаковым образом. При таком выборе температуры воспламенения равенство $\sigma_0 = Qx$ достигается при $0 < \theta_s < 1$, что позволяет пренебречь влиянием параметра β на характеристики зажигания.

Вычисление времени задержки зажигания основано на следующих допущениях [3, 10, 11]:

1) прогрев вещества идет по закону инертного тела вплоть до температуры зажигания $\theta_s = 0$;

2) время достижения этой температуры совпадает с моментом воспламенения.

Непосредственная подстановка выражения (2.7) в закон изменения температуры поверхности инертного тела при граничных условиях второго рода [6] дает возможность определить величину τ_3 :

$$\tau_3 = \pi\theta_n^2 [8(1 + \varphi PK)]^{-1} \quad (2.9)$$

Важно отметить, что при вычислении масштабной температуры по соотношению (2.7) анализ процесса зажигания постоянным тепловым потоком сводится к исследованию волн горения второго рода.

Нами было проведено исследование волны горения второго рода в случае протекания в веществе двух параллельных конкурирующих реакций. Анализ показал, что при $T_\Gamma \leq T_\Gamma^{\text{ад}}$ ($T_\Gamma^{\text{ад}}$ – адиабатическая температура горения) процесс распространения волны горения может реализоваться в трех режимах («псевдоотрыв» первой реакции «переходный» и «псевдоотрыв» второй реакции). В режиме «псевдоотрыва» первой реакции характеристики волны определяются кинетикой и тепловым эффектом первой реакции

$$\omega_1^2 = 2/\theta_n^2, q_1^2 = 2.$$

Параметры волны в «переходном» режиме определяются кинетикой и тепловым эффектом обеих реакций

$$\omega_n^2 = 2(1 + \varphi PK)/\theta_n^2, q_n^2 = 2(1 + \varphi PK).$$

В режиме «псевдоотрыва» второй реакции характеристики волны определяются кинетикой второй реакции

$$\omega_2^2 = 2\varphi PK/\theta_n^2, q_2^2 = 2\varphi PK,$$

где ω_i – линейная скорость распространения волны, q_i – тепловой поток из зоны реакции. Границы между режимами условны, так как всегда $\omega_n > \omega_1$, $\omega_n > \omega_2$.

Пусть реализуется режим «псевдоотрыва» первой реакции, если вклад тепла от второй реакции станет меньше 1%. Это условие в размерном виде выглядит так:

$$\lg \frac{k_{20}}{k_{10}} = \lg \left(\frac{0.01 Q_1}{\varphi Q_2} \right) + \frac{E_2 - E_1}{2.3 RT_\Gamma}. \quad (2.10)$$

Если вклад тепла от первой реакции станет меньше 1%, то реализуется режим «псевдоотрыва» второй реакции. Это условие имеет вид

$$\lg \frac{k_{20}}{k_{10}} = \lg \left(\frac{100 Q_1}{\varphi Q_2} \right) + \frac{E_2 - E_1}{2.3 RT_\Gamma}. \quad (2.11)$$

Анализ полученных результатов удобно проводить при помощи фазовой диаграммы режимов горения, представленной на рис. 2.1. Видно, что существуют три области, где реализуются определенные режимы распространения тепловой волны. Границы определены с помощью соотношений (2.10) и (2.11). Левая граница (кривая 1) получена из условия полного превращения исходного компонента в волне горения и определяется из соотношения

$$\lg \frac{k_{20}}{k_{10}} = \lg \left(\frac{1}{\sqrt{\varphi}} \times \frac{T_1 - T_\Gamma^{ad}}{T_\Gamma^{ad} - T_2} \right) + \frac{E_2 - E_1}{2.3 RT_\Gamma^{ad}}, \quad (2.12)$$

где $T_1 = T_n + Q_1 / c_p$, $T_2 = T_n + Q_2 / c_p$. Это выражение ограничивает область параметров, где реализуется волна горения второго рода.

Варьирование тепловых эффектов химических реакций не приводит к качественному изменению местоположения областей, а только количественно влияет на их размеры. Из рис. 2.1 также видно, что при изменении температуры горения T_Γ возможны переходы из одного режима горения в другой. Направление переходов с ростом температуры горения однозначно определяется соотношением энергий активаций. Анализ соотношений (2.10) и (2.11) показал, что для смены режимов горения необходимо выполнение определенных условий.

При $E_2 > E_1$ (рис. 2.1, а) необходимым и достаточным условием для смены режимов является выполнение следующих неравенств:

$$\begin{aligned} T &= T_*: \omega_1(T_*) > \omega_2(T_*), \\ T &= T_\Gamma^{ad}: \omega_1(T_\Gamma^{ad}) < \omega_2(T_\Gamma^{ad}), \end{aligned} \quad (2.13)$$

где T_* – минимальная температура, при которой возможно волновое распространение зоны химической реакции [14]; ω_i – i -й химической реакции. В этом случае с увеличением T_Γ осуществляется переход: «псевдоотрыв» первой реакции → «переходный» → «псевдоотрыв» второй реакции. При $T_\Gamma > T_\Gamma^{ad}$ волна горения второго рода существовать не может, так как тепловыделения от реакций не достаточно для обеспечения самостоятельного распространения волны без подвода тепла от внешнего источника.

При $E_2 < E_1$ (рис. 2.1, б) необходимым и достаточным условием для смены режимов является выполнение неравенств:

$$\begin{aligned} T &= T_*: \omega_1(T_*) < \omega_2(T_*), \\ T &= T_{\Gamma}^{\text{ад}}: \omega_1(T_{\Gamma}^{\text{ад}}) > \omega_2(T_{\Gamma}^{\text{ад}}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

В этом случае при увеличении ТГ осуществляется переход «псевдоотрыв» второй реакции \rightarrow «переходный» \rightarrow «псевдоотрыв» первой реакции.

На фазовой диаграмме режимов горения видно, при каких температурах воспламенения T_{Γ} реализуется тот или иной режим протекания процесса распространения волны. В дальнейшем будем считать, что название режима зажигания соответствует названию режима распространения волны горения второго рода при температуре горения, равной температуре воспламенения $T_{\Gamma} = T_*$. Эти же диаграммы с помощью соотношения (2.8) позволяют дать ответ на вопрос, при каких значениях q_0 реализуется тот или иной режим зажигания и переходы между режимами.

Перейдем к анализу соотношения (2.9). Если скорость первой реакции ω_1 много больше скорости второй реакции ω_2 , то зажигание происходит в режиме «псевдоотрыва» первой реакции, а время задержки зажигания τ_3 вычисляется по формулам

$$\tau_3 = \pi \theta_H^2 / 8, \quad \sigma_0 = \sqrt{2}. \quad (2.15)$$

Если $\omega_1 \ll \omega_2$, то процесс зажигания реализуется в режиме «псевдоотрыва» второй реакции

$$\tau_3 = \pi \theta_H^2 / 8 \varphi PK, \quad \sigma_0 = \sqrt{2 \varphi PK}. \quad (2.16)$$

Границы между режимами и условия для их смены определяются, как и для волны горения второго рода (см. (2.10) – (2.14)).

Как видно из полученных выражений, наличие второй экзотермической реакции может значительно уменьшить длительность процесса воспламенения. Причем величина этого влияния зависит не только от абсолютного значения теплового эффекта, но и от соотношения скоростей реакций при температуре воспламенения T_* , т. е. от величины параметра $K(T_*)$. И в свою очередь изменение K с ростом T_* может приводить к смене режима зажигания.

Наряду с приближенным анализом методом прогонки проводилось численное решение уравнения (2.1) на равномерной пространственной сетке по неявной схеме на четырехточечном T -образном шаблоне.

Численным расчетом прежде всего проверяли основные допущения, положенные в основу приближенного анализа, а именно линейность профиля температур в поверхностных слоях вещества вплоть до достижения температуры поверхности θ_s нулевого значения, а также то, что именно эти слои дают основной вклад в функцию тепловыделения. На рис. 2.2 показано характерное распределение температуры в веществе $\theta(\xi, \tau)$ в различные моменты времени («переходный режим»). Видно, что качественно распределение температуры не отличается от случая, когда в веществе протекает только одна реакция. Профили температур в поверхностных слоях вещества ($\xi \leq 2$) незначительно отличаются от линейных с наклоном σ_0 при $\theta_s \leq 0$. Параметры выбирались из соображений наглядности: $E_1 = 30$ ккал/моль; $E_2 = 60$ ккал/моль; $Q_1/c_p = 2000\text{K}$; $Q_2/c_p = 3000\text{K}$; $k_{20}/k_{10} = 10^7$; $T_* = 900\text{K}$; $\beta = 0$; $\sigma_0 = 1.653$; $\theta_H = -11,22$.

На рис. 2.3 для этих же значений параметров показаны зависимость суммарного тепловыделения от химических реакций и температура поверхности тела в различные моменты времени. Видно, что в момент выполнения равенства $Q_x = \sigma_0$ температура поверхности тела θ_s , $Q_x = \sigma_0$ температура поверхности тела θ_s , находится в интервале $0 < \theta_s < 1$, что позволяет при аналитическом определении времени задержки зажигания τ_3 пренебречь влиянием параметра β . Пунктиром изображено изменение температуры поверхности образца при инертном прогреве. Очевидно, что отличие начинает заметно проявляться только при $\theta_s > -1$.

На рис. 2.4 показана зависимость химического тепловыделения от температуры поверхности образца θ_s ; $Q_x^{\text{эвм}}$ рассчитана при решении нестационарного уравнения (1), $Q_x^{\text{эвм}}$ определяется по уравнению

$$Q_x^r = \frac{1}{\sigma_0} [\exp(\theta_s) + \varphi PK \exp(\theta_s / \varphi)] \quad (2.17)$$

Из рисунка видно, что, если температура поверхности тела θ_s меньше нуля, то Q_x с высокой точностью совпадает с $Q_x^{\text{эвм}}$. Это еще раз подтверждает правильность принятых допущений при вычислении Q_x (см. (2.5)).

Как предсказывает теория, качественный вид зависимости $\tau_3 = f(\theta_n)$ определяется соотношением энергий активации. Если $E_1 < E_2$, то время задержки воспламенения монотонно возрастает с увеличением $|\theta_n|$ (рис. 2.5 а). Результаты приближенного анализа оказываются завышенными на ~10%. Зависимость времени задержки зажигания от параметра β носит поправочный характер. При обратном знаке неравенства ($E_1 > E_2$) (рис. 2.5 б) для больших значений $|\theta_n|$, пока велик вклад тепла от первой реакции, время зажигания τ_3 растет, затем проходит через максимум и начинает уменьшаться. Уменьшение τ_3 связано с определяющим влиянием на процесс зажигания вклада тепловыделения от второй реакции. Математически это означает, что величина φPK становится значительно больше единицы.

Из рис. 2.5 а, б видно (параметры см. на рис. 2.1 а, б соответственно), что аналитическая зависимость τ_3 от $|\theta_n|$ подтверждается численными расчетами. Имеет место полное качественное и хорошее количественное соответствие. Там, где и предсказывает теория, наблюдаются переходы от одного режима зажигания в другой. Анализ показывает, что при разумных значениях энергий активаций и тепловых эффектов область «переходного» режима существует в узком температурном диапазоне $\Delta\theta_n \sim 2-3$.

Результаты численных расчетов позволяют сделать вывод о том, что, как бы ни изменялось соотношение между тепловыми вкладами реакций в процесс разогрева вещества, определяющим для зажигания является их влияние в момент выполнения равенства $\sigma_0 = Q_x$ ($\theta_s = 0$).

В проведенных ранее численных расчетах по определению времени задержки зажигания τ_3 при протекании сложных реакций [15] величина потока тепла на границе σ_0 была постоянной и равнялась $\sqrt{2}$. Тогда в предположении, что достижение $\theta_s = 0$ и есть момент зажигания, выражение для τ_3 имеет вид $\pi\theta_n^2/8$ (2.15). Численным расчетом было определено значение τ_3 при $\sigma_0 = \sqrt{2}$ для различных соотношений между энергиями активации.

При этом значения параметров подбирались таким образом, чтобы при изменении температуры воспламенения T_3 происходил переход от одного режима к другому (см. рис. 2.6). На рис. 2.6 а, б (параметры см. на рис. 2.1 а, б соответственно) нанесено значение τ_3 , определенное по формуле (2.15). Как видно, степень отклонения между величиной τ , «рассчитанной по формуле (2.15) и из численного счета, по-разному зависит от величины $|\theta_n|$. Если $E_1 > E_2$, то наибольшее отклонение наблюдается при больших $|\theta_n|$ (Рис. 2.6 а). При $E_1 < E_2$ (Рис. 2.6 б), наоборот, при больших значениях $|\theta_n|$ достигается наилучшее совпадение результатов численного счета с формулой (2.15). Следовательно, такой выбор граничного условия $\sigma_0 = \sqrt{2}$ (это также отмечалось в [15]) является неудобным и не отражает специфики зажигания конденсированных веществ потоком энергии при сложном механизме пре-вращения.

С другой стороны, в [16] показано, что влияние второй реакции на процесс зажигания можно учесть через коэффициент согласования Ω . С учетом Ω соотношение для определения температуры воспламенения T_3 запишется следующим образом:

$$q_0^2 = \Omega \lambda \rho Q_1 (RT_3^2 / E_1) k_{10} \exp(-E_1 / RT_3). \quad (2.18)$$

Поскольку мы заранее не знаем, как изменяется Ω , то вычислить температуру воспламенения T_3 не удастся. Попытка определения с помощью численного счета [16] не увенчалась успехом. Оказалось, что Ω зависит, в частности, от энергии активации и теплового эффекта реакций, плотности потока и других факторов.

Предложенный авторами подход позволяет в явном виде записать выражение для Ω . Сравнивая соотношения (2.8) и (2.18), имеем

$$\Omega = 2 \left[1 + \frac{E_1 Q_2 k_{20} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT_3}\right)}{E_2 Q_1 k_{10}} \right] = 2(1 + \varphi PK) = \sigma_0^2. \quad (2.19)$$

Анализ соотношения (2.19) показывает, что при определенных значениях параметров ($\varphi PK \rightarrow 0$) коэффициент согласования Ω является константой. При ($\varphi PK \gg 1$) коэффициент согласования начинает экспоненциально зависеть от температуры воспламенения вещества T_3 .

Результаты исследований нетрудно обобщить на случай, когда в веществе протекает N конкурирующих химических реакций, каждая со своей энергией активации E_i , тепловым эффектом Q_i и предэкспоненциальным множителем k_{i0} . Используя те же предположения и упрощения, что и при определении параметров зажигания при протекании двух реакций, можно получить следующие выражения:

$$\tau_3 = \pi \theta_n^2 / \left[8 \left(1 + \sum_{i=2}^N \varphi_i P_i K_i \right) \right], \quad (2.20)$$

$$\sigma_0^2 = 2 \left(1 + \sum_{i=2}^N \varphi_i P_i K_i \right), \quad (2.21)$$

где $\phi_i = E_i/E_2$, $P_i = Q_i/Q_1$, $K_i = k_{i0} \exp [(E_i - E_1)/(RT_3)]/k_{10}$. По соотношению (2.21) рассчитывается температура воспламенения T_3 , а по уравнению (2.20) – время задержки зажигания τ_3 .

Таким образом, предложенный в данной работе способ определения температуры воспламенения вещества T_3 может успешно применяться при рассмотрении систем с многостадийным превращением и позволяет рассчитать основные характеристики процесса зажигания.

Рисунки к § 2

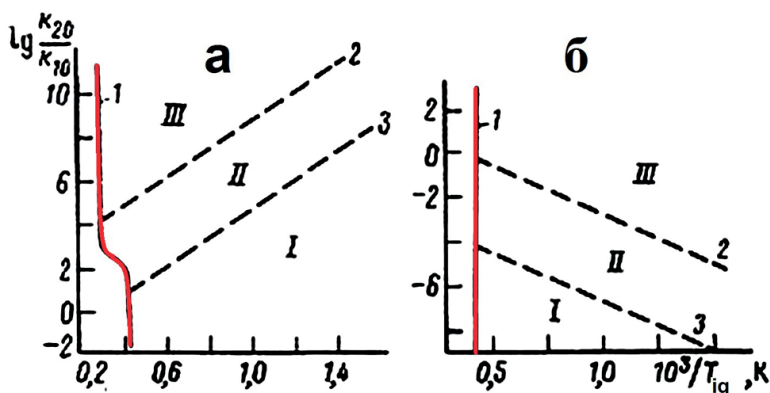


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма режимов горения при $E_1 < E_2$ (а) и $E_1 > E_2$ (б). I, II, III – области режимов «псевдоотрыва» первой реакции, «переходного» и «псевдоотрыва» второй реакции соответственно: I – адиабатическая температура горения $T_{г.ад}$ (см. (2.12)); 2, 3 – границы между режимами (см. (2.10) и (2.11)). $E_1 = 30$ (а) и 40 ккал/моль (б); $E_2 = 60$ (а) и 20 ккал/моль (б); $Q_1/c_p = 2000$ К (а, б); $Q_2/c_p = 3000$ (а) и 2000 К (б)

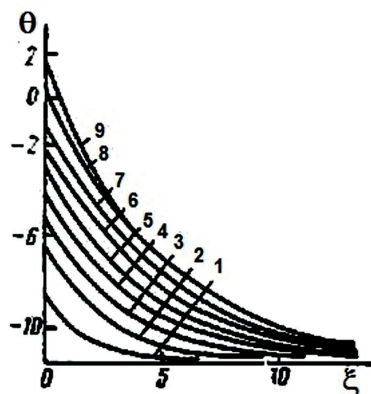


Рис. 2.2. Динамика изменения профиля температуры θ в веществе («переходный» режим) для различных моментов времени; 1–2,03; 2–6,09; 3–10,14; 4–14,2; 5–18,26; 6–22,31; 7–26,37; 8–30,6; 9–31,37

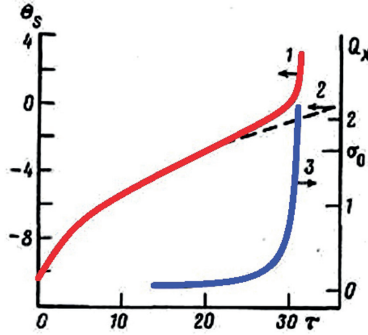


Рис. 2.3. Изменение во времени основных характеристик процесса зажигания («переходный» режим): 1 – $\theta_s(\tau)$ – температура на поверхности конденсированного вещества при наличии химических реакций, 2 – $\theta_{ин}(\tau)$ – температура на поверхности конденсированного вещества при инертном прогреве, 3 – $Q_x(t)$ – тепловыделение от химических реакций.

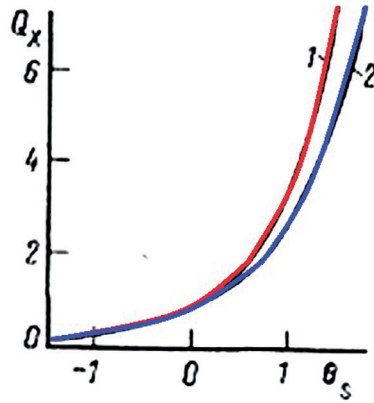


Рис. 2.4. Зависимость химического тепловыделения Q_x (1) и $Q_x^{эвм}$ (2) от температуры поверхности тела θ_s .

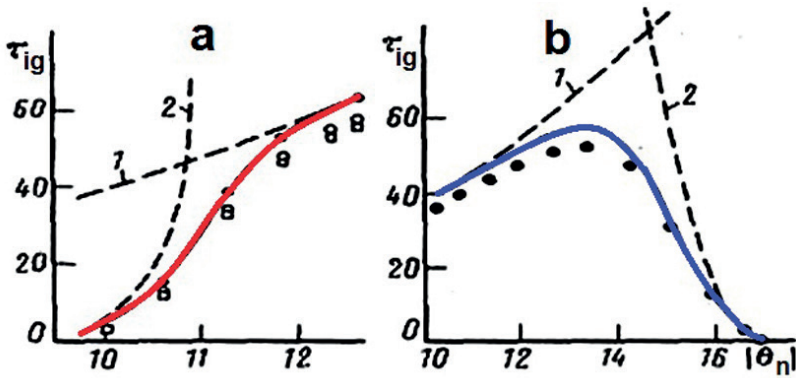


Рис. 2.5. Зависимость времени задержки зажигания τ_s от безразмерной температуры воспламенения $|\theta_n|$ в режимах «псевдоотрыва» первой (1) и второй (2) реакций при $E_1 < E_2$ (а) и $E_1 > E_2$ (б). Сплошные линии – результаты приближенного анализа, кружки – численный счет, квадраты – численный счет при $\beta = 0$.

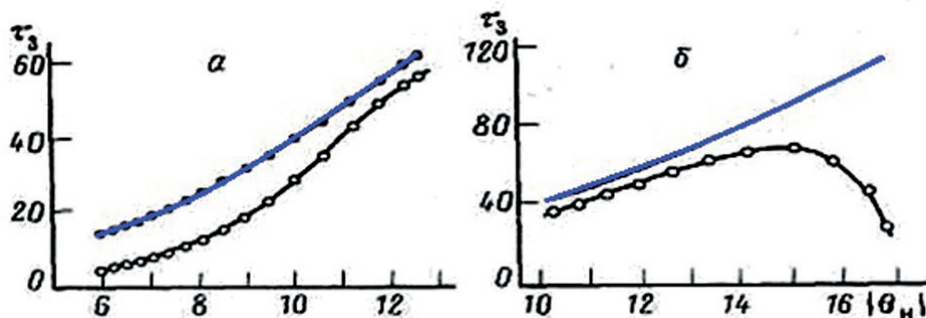


Рис. 2.6. Зависимость τ_3 от безразмерной температуры воспламенения $|\theta_n|$ при $\sigma_0 = \sqrt{2}$, при $E_1 < E_2$ (а) и $E_1 > E_2$ (б). Линия – τ_3 , вычисленное по (15); точки – численный счет.

В следующем параграфе с использованием подхода, развитого в § 1, для конденсированных систем, взаимодействующих через слой тугоплавкого продукта по степенному закону, определена функциональная зависимость времени задержки зажигания от основных параметров задачи. Предложено и обосновано соотношение для нахождения температуры зажигания из равенства внешнего потока тепла интегральному тепловыделению от химической реакции в стационарной волне горения с температурой, равной температуре зажигания. Показано, что при температуре поверхности ниже температуры зажигания определенный таким образом прогрев можно рассматривать как инертный, и длительность этой стадии составляет основную часть времени задержки.

§ 3. Зажигание систем, взаимодействующих через слой тугоплавкого продукта, потоком энергии

Для описания взаимодействия гетерогенных систем используются специальные кинетические законы (степенные, логарифмические) [17, 18]. Если теорию горения для такого типа кинетических законов удалось создать, то разработке теории зажигания мешала необходимость учета влияния глубины превращения на характеристики воспламенения. Авторам известны только работы, где исследование зажигания проведено численными методами [19, 20], и в которых удалось результаты численного счета описать интерполяционными формулами. Анализ характерных особенностей процесса остался за рамками этих исследований.

В данном параграфе с помощью подхода, предложенного в § 1 [21], удалось получить простые выражения для вычисления длительности процесса зажигания потоком энергии при степенном законе взаимодействия исходных реагентов и установить их зависимость от основных параметров процесса.

Рассматривается следующая модель. На границу полубесконечного конденсированного вещества, состоящего из смеси частиц, способных к экзотермическому взаимодействию, в момент времени $t = 0$ начинает подаваться поток энергии интенсивностью q_0 , не меняющийся в течение всего процесса. В результате прогрева скорость экзотермической реакции в поверхностном слое резко возрастает, что приводит к воспламенению, т. е. самоускоряющемуся росту температуры. Считается, что реагенты взаимодействуют через слой тугоплавкого продукта по степенному закону. Фазовых переходов нет. Скорость реакции при начальной температуре T_n пренебрежимо мала.

Система уравнений, описывающих такой процесс, в общепринятых безразмерных переменных имеет следующий вид [17]:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + W, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma W, \quad (3.2)$$

$$W = \exp(\theta / (1 + \beta \theta)) * F(\eta),$$

$$F(\eta) = 1 / (\eta + \eta_0)^n \quad \text{при } \eta \leq 1, \quad F(\eta) = 0 \quad \text{при } \eta \geq 1$$

Начальные условия – $\tau = 0$: $\theta = -\theta_n$, $\eta = 0$, граничные условия – $\tau > 0$: $\xi = 0$, –

$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \sigma_0$, $\xi = \infty$, $\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0$. Используются безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = \frac{E(T - T_c)}{RT_c^2}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad t_* = \frac{cRT_c^2}{QE k_0} - \exp(E / RT_c),$$

$$\sigma_0 = \frac{Eq_0 x_*}{RT_c^2}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad x_* = \sqrt{at_*}, \quad a = \lambda / c\rho,$$

$$\beta = \frac{RT}{E}, \quad \gamma = \frac{cRT_3^2}{QE}, \quad \theta_n = \frac{E(T_3 - T_n)}{RT_3^2}.$$

Здесь T – температура; x – пространственная координата; t – время; c – теплоемкость; ρ – плотность; λ – коэффициент температуропроводности; Q , E , k_0 – тепловой эффект, энергия активации и предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; θ , E , ξ – безразмерные температура, координата и время; η – степень превращения исходного вещества в продукт; n – степень зависимости скорости реакции от толщины слоя продукта и, следовательно, глубины превращения. При исследовании процесса зажигания полагаем, что температура зажигания T_3 существенно ниже адиабатической температуры горения T_r ($T_r = T_n + Q/c$).

При теоретическом анализе процесса зажигания конденсированного вещества постоянным потоком энергии простота и наглядность полученных результатов зависят от правильного выбора масштабной температуры (T_3). Если T_3 находить из условия

$$q_0 = q_{\text{хим}}(T_3, \eta_3) \quad (3.3)$$

где $q_0 = \int_0^\infty W_p dx$ — интегральная скорость тепловыделения, то прогрев при $\theta_s < 0$ ($\theta_s = 0$ ($\xi = 0$, τ)) можно рассматривать как инертный, так как тепловыделение от химической реакции $q_{\text{хим}}$ меньше потока тепла от нагревателя. Разогрев при $\theta_s > 0$ определяется тепловыделением химической реакции, и его характерное время можно оценить как период индукции адиабатического теплового взрыва $\tau_{\text{ад}} < 1/W$ ($\theta = 0$, $\eta = \eta_3$) [3]. Если обозначить через $\tau_{\text{ин}}$ время прогрева поверхности до нуля и рассматривать прогрев как инертный, то

$$\tau_{\text{ин}} = \Pi/4 \cdot \theta_n^2 / \sigma_0^2$$

Время зажигания τ_3 , т. е. время достижения $\theta_s = \gamma^{-1}$ мало отличается от $\tau_{\text{ин}}$: $\tau_3 - \tau_{\text{ин}} \approx \tau_{\text{ад}}$ [20], $\tau_{\text{ад}} \ll \tau_{\text{ин}}$, следовательно,

$$\tau_3 \approx \tau_{\text{ин}} = \Pi/4 \cdot \theta_n^2 / \sigma_0^2. \quad (3.4)$$

Однако при таком подходе неясно, какое значение η_3 нужно подставлять в (3.3) для определения T_3 . В использованных ранее теоретических подходах [3, 10, 22] считалось, что скорость химической реакции зависит только от температуры. Тогда равенство (3.3) имеет вид $q_0 = Q_{\text{хим}}(T_3)$ и позволяет определить T_3 .

При анализе зажигания для кинетических законов вида $f(\eta) = (\eta + \eta_0)^{-n}$ величина $Q_{\text{хим}}$ сильно зависит не только от температуры, но и от глубины превращения. Поэтому для определения T_3 , кроме (3.3) нужно еще одно соотношение, связывающее T_3 и η_3 . В данной работе предлагается в качестве замыкающего выражения использовать связь между температурой и глубиной превращения в стационарной волне горения с $T_{\text{max}} = T_3$

$$T_3 = T_0 + (Q/c) \cdot \eta_3$$

Тогда T_3 находится из равенства $q_0 = q_{\text{ст}}(T_3, \eta_3)$, где $q_{\text{ст}}(T, \eta)$ – зависимость потока тепла из зоны реакции в промежуточной волне горения от температуры и глубины превращения.

Такой способ определения масштабной температуры хорошо зарекомендовал себя при анализе процесса зажигания конденсированного вещества при сложном механизме взаимодействия [21]. Промежуточная волна – это стационарная волна горения с $T_{\text{макс}} = T_3$. Ее характеристики (поток тепла из зоны реакции $q_{\text{ст}}$, скорость распространения $\omega_{\text{ст}}$) определены в [4] и в безразмерных переменных имеют вид

$$q_{\text{ст}} = \sqrt{(n+1)(n+2)/\eta_{\text{ст}}^n}, \quad \eta_{\text{ст}} = \gamma \theta_n,$$

Для обоснования применимости такого способа вычисления T_3 сравним время нахождения вещества в зоне прогрева промежуточной волны горения $\tau_{\text{пр}} \approx \omega_{\text{ст}}^{-2}$ время прогрева вещества от $-\theta_n$ до 0 при $\sigma_0 = q_{\text{ст}}$:

$$\tau_{\text{пр}} = \theta_n^2 / q_{\text{ст}}^2, \quad (3.5)$$

$$\tau_{\text{ин}} = \Pi / 4 \cdot \theta_n^2 / q_{\text{ст}}^2, \quad (3.6)$$

Как видно из (3.5), (3.6), $\tau_{\text{пр}} \approx \tau_{\text{ин}}$, поэтому можно ожидать, что η ($\xi = 0$, $\tau = \tau_{\text{ин}} \approx \tau_{\text{ст}}$) непосредственная подстановка $q_{\text{ст}}$ в выражение (3.4) дает для τ_3 следующую зависимость:

$$\tau_3 = \Pi / 4 \cdot \theta_n^2 / ((n+1)(n+2)) \eta_{\text{ст}}. \quad (3.7)$$

Анализ выражения (3.7) показывает, что зависимость $\tau_3(\eta_{\text{ст}})$ при постоянном θ_n и, следовательно, зависимость $\tau_3(\gamma)$ носит степенной характер, причем показатель в степенном законе равен порядку реакции. Наряду с приближенным анализом численно решалась исходная система уравнений. Счет проводился по неявной разностной схеме с адаптирующейся к изменению решения пространственной сеткой и переменным шагом по времени. Численным счетом проверяли допущения, положенные в основу теории, и основные выводы приближенного анализа, а также выполнение зависимостей τ_3 от основных характеристик процесса (θ_n и $\eta_{\text{ст}}(\gamma)$), следующих из (3.7). Для удобства изложения обозначим величины η ($\xi = 0, r$), θ_3 ($\xi = 0, r$) и τ в момент выполнения равенства $Q_{\text{хим}} = \sigma_0$ как η_3 , θ_3 , и τ_3 .

Прежде всего было проверено, что равенство (3.3) достигается при $\theta_3 \approx 0$. Действительно, результаты численного счета показали, что при изменении θ_n и $\gamma - 1 < \theta_3 < 1$. Это объясняет слабое влияние параметра β на характеристики зажигания. Типичная зависимость скорости химического тепловыделения $Q_{\text{хим}} = \int_0^\infty W d\xi$ и температуры поверхности θ_s от времени, полученная численным расчетом, показана на рис. 3.1. Видно, что равенство $Q_{\text{хим}} = \sigma_0$ достигается при $\theta_3 \approx 0$. Для проверки допущения, что при таком выборе масштабной температуры прогрев при $\theta_s < 0$ можно рассматривать как инертный, поступали следующим образом. Рассчитывали значение интеграла

$$I_1 = \int_0^\infty \exp(\theta / (1 + \beta \theta)) d\xi \quad (3.8)$$

а также находили его приближенное значение I_T в предположении, что профиль температуры «инертный». Тогда распределение температуры в поверхностных слоях близко к линейному распределению с наклоном σ_0 . Учитывая также, что реакция сильно активированная ($\theta_n \gg 1$), т. е. основной вклад в интеграл (3.8) дают поверхностные слои, из [3] имеем

$$I_T = 1/\sigma_0 \exp(\theta_s)$$

Зависимости I_1 и I_T от температуры поверхности образца приведены на рис. 3.2, откуда видно, что при $\theta_s < 0$ эти величины практически совпадают, т. е. распределение температуры близко к случаю с инертным прогревом. Линейность профиля температуры позволяет придать выражению $\sigma_0 = Q_{хим}$ ясный физический смысл: в момент $\tau = \tau_{з.т}$ тепловыделение от химической реакции равно теплоотводу в холодные слои вещества, что совпадает с критическими условиями теплового взрыва при перепаде температур между реакционным веществом и окружающей средой.

Численные расчеты показали, что $\eta_3 \approx 0.5\eta_{ст}$. И хотя η_3 не совпадает с $\eta_{ст}$, следующая из (3.7) степенная зависимость $\tau_3(\gamma)$ выполняется с высокой точностью. Так, например, при втором порядке реакции ($n = 2$) и постоянном $\theta_n = 10$ повышение γ с 0,01 до 0,05 приводило к изменению τ_3 в 25 раз, тогда как η_3 увеличивалось всего в 5 раз.

Проверяли предположение о практическом совпадении длительности стадии инертного прогрева $\tau_{ин}$ со временем задержки зажигания τ_3 . Было найдено, что $\tau_3 - \tau_{з.т} \approx (0,2-0,4)\tau_3$. С ростом n коэффициент при τ_3 увеличивается, что связано с более сильным торможением реакции нарастающим слоем продукта, разделяющим исходные реагенты и, следовательно, увеличением длительности стадии теплового взрыва. Выражение (3.7) дает завышенную оценку для τ_3 так как не учитывает вклад тепловыделения химической реакции в нагрев вещества.

На рис. 3.3 приведена зависимость времени зажигания τ_3 от параметра $\eta_{ст} = \gamma\theta_n$ в логарифмических координатах (точки – результат численного интегрирования, кривые – приближенный анализ). Численный счет подтверждает следующую из теории степенную зависимость $\tau_3(\eta_{ст})$ при постоянном θ_n . Тангенс угла наклона прямых, аппроксимирующих данные численного счета, равен n .

Была сделана попытка подобрать такие безразмерные переменные, в которых характеристики зажигания $\tau_{ин}$, τ_3 , не зависят от $\eta_{ст} = \gamma\theta_n$. Согласно волновой теории зажигания, описанной в § 1, для этого необходимо и достаточно, чтобы в новых переменных от $\eta_{ст}$ не зависели характеристики промежуточной волны горения. Анализ выражения (3.7) позволил предположить, что введение новых временных и пространственных масштабов – $t_*' = t_{*-}(\eta_k - \eta_0)^n$ и $x_* - x_*' = x_{*-}(\eta_k + \eta_0)^{n/2}$ приведет к исчезновению зависимости τ_3 от $\eta_{ст}$. В новых безразмерных переменных система уравнений, описывающая процесс зажигания, имеет вид (3.1), (3.2) с источником $W' = W(\eta_k + \eta_0)^n$. Граничные и начальные условия остаются без изменений. В измененных безразмерных переменных $\tau' = \tau/(\eta_k + \eta_0)^n$ и $\xi' = \xi/(\eta_k + \eta_0)^{n/2}$ характеристики промежуточной волны горения, вычисленные с помощью метода узкой зоны, имеют вид:

$$\begin{aligned}\omega_{\text{ст}} &= \sqrt{(n+1)(n+2)} / \theta_{\text{н}} \\ q_{\text{ст}} &= \sqrt{(n+1)(n+2)}\end{aligned}\quad (3.9)$$

Подставляя (3.9) в (3.4), получаем выражение

$$\tau_3 = \Pi / 4 \cdot \theta_{\text{н}}^2 / ((n+1)(n+2)),$$

для проверки которого численно решалась система (3.1), (3.2) с исправленным источником. Результаты расчетов приведены на рис. 3.4. Видно, что введение новых переменных τ' и ζ' действительно привело к исчезновению влияния параметров $\eta_{\text{ст}}$ и γ на τ_3 .

Результаты численных расчетов показывают, что с ростом n диапазон температур, где реакция протекает с заметной скоростью, увеличивается (рис. 3.5). Это означает, что вклад химического тепловыделения в разогрев вещества с ростом n должен повышаться, что позволяет понять, почему увеличивается разность $(\tau_3 - \tau_{\text{ин}}) / \tau_3$ с ростом n . Для оценки вклада химического тепловыделения в разогрев вещества определяли величину $Q'_{\text{хим}} = \int_0^{\tau_{3,\text{Г}}} Q_{\text{хим}} d\tau$ и сравнивали ее с количеством тепла, полученным от внешнего источника $Q_{\text{н}} = \sigma_0 \tau_{3,\text{Г}}$.

Значение этого отношения $Q_{\text{хим}} / Q_{\text{н}} = K$ показано на рис. 3.6. Отметим, что η_3 и θ_3 имеют в новых переменных практически те же значения, что и в исходных, если величины определяющих параметров совпадают.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

Предложено находить масштабную температуру (температуру зажигания) из равенства внешнего теплового потока потоку тепла из зоны реакции в промежуточной волне горения с максимальной температурой, равной температуре зажигания.

Показано, что при температурах поверхности, меньших температуры зажигания, прогрев можно рассматривать как инертный, и длительность этой стадии составляет основную часть времени задержки зажигания τ_3 , что позволяет выразить τ_3 через характеристики промежуточной волны горения.

Определена функциональная зависимость τ_3 от основных параметров задачи: $\theta_{\text{н}}$, $\eta_{\text{ст}}$ и n .

Установлено, что при постоянном $\theta_{\text{н}}$ зависимость τ_3 от параметра $\eta_{\text{ст}}$ (и, следовательно, от γ) носит степенной характер, причем показатель в степенном законе равен порядку реакции.

Найдено преобразование времени и координаты, которое позволило исключить влияние параметров $\eta_{\text{ст}}$ и γ на величину τ_3 .

Рисунки к § 3

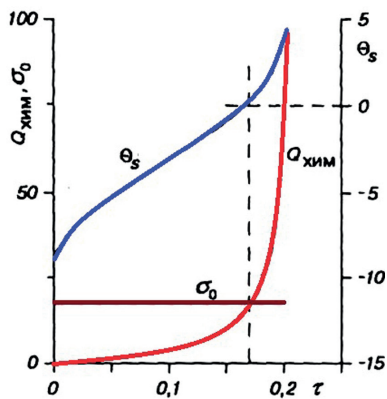


Рис. 3.1. Зависимости скорости химического тепловыделения и температуры поверхности от времени ($\theta_n = 10$, $\beta = 0.05$, $n = 2$, $\gamma = 0.02$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

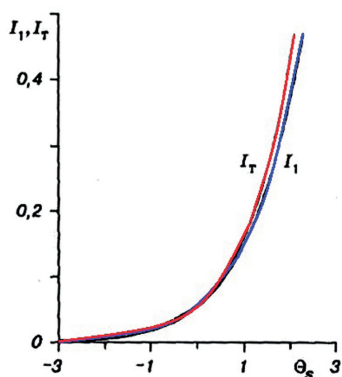


Рис. 3.2. Зависимости I_T и I_1 от температуры поверхности образца ($\theta_n = 10$, $\beta = 0.05$, $n = 2$, $\gamma = 0.02$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

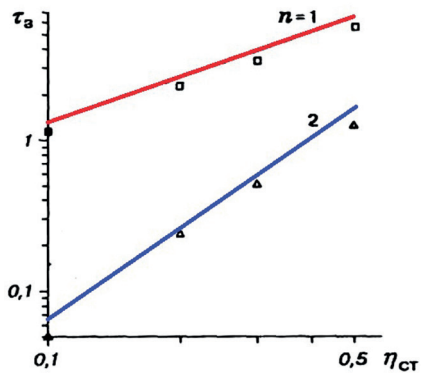


Рис. 3.3. Зависимости τ_a ($\eta_{\text{ст}}$) при различных n ($\theta_n = 10$, $\beta = 0.05$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

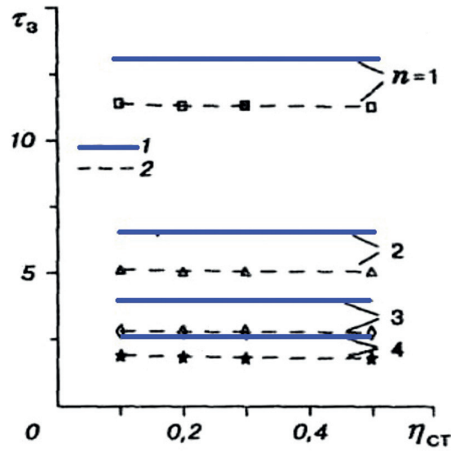


Рис. 4.3. Зависимость $\tau_3(\eta_{st})$ для преобразованной системы уравнений. 1 – результаты приближенного анализа, 2 – численный расчет.

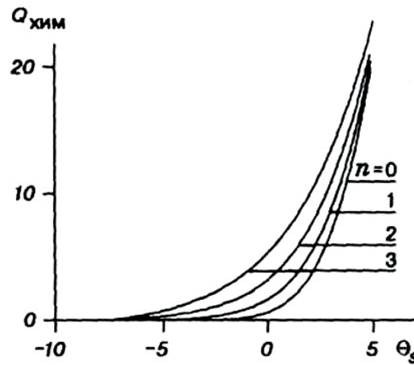


Рис. 3.5. Зависимость $Q_{хим}$ от температуры поверхности образца при изменении n ($\theta_n = 10$, $\beta = 0.05$, $\gamma = 0.02$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

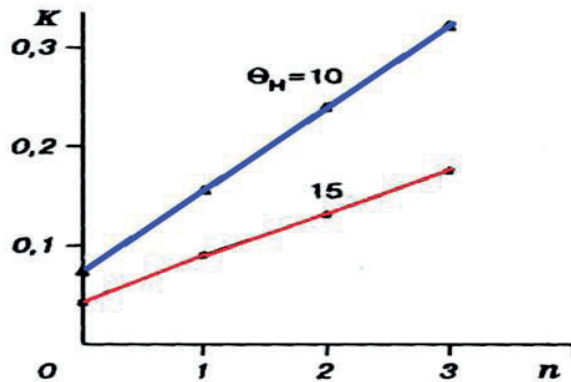


Рис. 3.6. Зависимость параметра K от степени торможения реакции слоем продукта n ($\beta = 0.05$, $\gamma = 0.02$, $\eta_0 = 10^{-3}$).

В следующем параграфе с помощью волновой теории зажигания впервые определена зависимость длительности стадий процесса воспламенения конденсированного вещества накаленной поверхностью при параболическом законе взаимодействия исходных реагентов от основных параметров задачи – безразмерного перепада температур и глубины превращения в промежуточной волне горения. Показано, что выражение для длительности стадий можно представить в виде произведения двух функций: одна зависит от перепада температуры, а другая – от глубины превращения. Зависимость характерных времен от глубины превращения при постоянном перепаде температур носит линейный характер. Установлено, что для параболического закона взаимодействия отсутствует предельный переход к закономерностям зажигания, характерным для реакции нулевого порядка. Сформулированы критические условия: зажигание произошло, если сформировалась зона реакции, способная к распространению по веществу в режиме горения. Численные расчеты подтвердили правильность допущений о стадийности процесса зажигания и волновом характере прогрева вещества, положенных в основу теории, а также основные выводы приближенного анализа.

§ 4. Зажигание нагретой поверхностью при параболическом законе взаимодействия

Как известно, взаимодействие большинства конденсированных систем, используемых для получения перспективных материалов в режиме горения, носит гетерогенный характер [23, 24]. Математически особенности взаимодействия гетерогенных систем учитываются с помощью специальных кинетических законов (степенные, логарифмический), используемых в уравнениях горения [17, 18]. Если теорию горения для такого типа кинетических законов удалось создать [17, 18], то разработке метода расчета процесса зажигания мешала трудность принципиального характера – необходимость учета влияния глубины выгорания на характеристики воспламенения. В данном параграфе с помощью волновой теории зажигания [1] впервые удалось получить простые выражения для вычисления длительности основных стадий процесса воспламенения (времени инертного прогрева τ_{in} , установления нулевого градиента на поверхности вещества τ_0 и зажигания τ_{ig}) при степенном законе взаимодействия исходных реагентов.

Анализируется следующая модель процесса, аналогичная рассмотренной в § 3: на границе полубесконечного конденсированного вещества, состоящего из смеси частиц, способных к экзотермическому взаимодействию, температура мгновенно достигает значения T_{ig} ($T_{ig} - T_{in}$) и остается неизменной в течение всего процесса. В результате прогрева вещества в нем начинается интенсивная экзотермическая реакция, приводящая к воспламенению. Будем считать, что взаимодействие исходных реагентов происходит через слой образовавшегося конденсированного продукта и подчиняется параболическому закону. Скорость реакции при начальной температуре T_n пренебрежимо мала.

Система уравнений, описывающих такой процесс, с соответствующими начальными и граничными условиями в общепринятых безразмерных переменных имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + W, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma W, \quad (4.2)$$

$$W = \exp[\theta / (1 + \beta \theta)] F(\eta),$$

$$F(\eta) = \begin{cases} 1/(\eta + \eta_0), & \text{если } \eta \leq 1, \\ 0, & \text{если } \eta > 1. \end{cases} \quad (4.3)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0; \quad \theta = -\theta_n, \quad \eta = 0. \quad (4.4)$$

Граничные условия:

$$\tau > 0; \quad \xi = 0; \quad \theta = 0; \quad \xi = \infty; \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0. \quad (4.5)$$

Используемые безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = \frac{E(T - T_{ig})}{RT_{ig}^2}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad t_* = \frac{cRT_{ig}^2}{QE k_0} \exp(E / RT_{ig}),$$

$$\xi = \frac{x}{x_*}, \quad x_* = \sqrt{at_*}, \quad a = \lambda / c\rho,$$

$$\beta = \frac{RT_{ig}}{E}, \quad \gamma = \frac{cRT_{ig}^2}{QE}, \quad \theta_n = \frac{E(T_{ig} - T_n)}{RT_{ig}^2}.$$

Здесь T – температура; x – пространственная координата; t – время; c – теплоемкость; ρ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; a – коэффициент температуропроводности; Q , E , k_0 – тепловой эффект, энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции; R – универсальная газовая постоянная; θ , ξ , τ – безразмерные температура, координата и время; η – степень превращения исходного вещества в продукт.

При исследовании процесса зажигания будем полагать, как и предыдущем параграфе, что температура зажигания T_{ig} существенно ниже адиабатической температуры горения T_b ($T_b = T_n + Q/c$). Анализ системы (4.1) – (4.3) проводится с помощью волновой теории зажигания [1, 25]. Согласно этой теории имеется непосредственная связь между параметрами введенной в §1 промежуточной волны горения (ПВГ), скоростью распространения фронта реакции q_{st} , тепловым потоком из зоны тепловыделения q_{st} , ее шириной ξ_{st} и характеристиками зажигания (τ_{in} , τ_0 , τ_{ig}). ПВГ – это стационарная волна горения, максимальная температура которой в зоне тепловыделения равна T_{ig} . Следовательно, характеристики ПВГ находятся из решения системы (4.1), (4.2), с источником тепла W , зависящим от температуры следующим образом:

$$W = \begin{cases} \exp(\theta / (1 + \beta\theta)) \cdot F(\eta), & \theta \leq 0, \\ 0, & \theta > 0. \end{cases} \quad (4.6)$$

В [1, 25] предложена физическая модель процесса воспламенения конденсированных веществ накалиной поверхностью. Напомним коротко результаты § 1, которые понадобятся нам в дальнейшем. Процесс зажигания разбивается на три стадии: инертный прогрев, распространение тепловой

волны вглубь вещества и тепловой взрыв. На первой стадии за счет энергии внешнего источника происходит образование прогретого слоя вещества. Длительность этой стадии τ_{in} можно определить, приравнявая поток тепла от нагревателя при инертном прогреве $q = -\theta_n / \sqrt{\pi \tau}$ потоку тепла из зоны тепловыделения ПВГ q_{st} :

$$\tau_{in} = \frac{\theta_n^2}{\pi q_{st}^2}. \quad (4.7)$$

При $\tau > \tau_{in}$ происходит перенос прогретого слоя в глубь вещества. Считается, что скорость движения этой тепловой волны близка к ω_{st} . Увеличение тепловыделения химической реакции q_{ch} без заметного роста максимальной температуры трактуется как образование зоны химической реакции ξ_r с другим квазистационарным распределением температуры, размеры которой растут пропорционально времени: $\xi_r = \omega_{st}(\tau - \tau_{in})$. Когда длина этой зоны ξ_r станет равной ширине зоны реакции в ПВГ ($\xi_r = \xi_{st}$), все тепло, идущее на нагрев вещества, будет давать химическая реакция, а градиент температуры на поверхности станет равным нулю. Время установления нулевого градиента вычисляется по соотношению:

$$\tau_0 = \tau_{in} + \xi_{st} / \omega_{st} \quad (4.8)$$

Дальнейшее увеличение зоны реакционного тепловыделения со скоростью ω_{st} приводит к нарушению теплового баланса между тепловыделением за счет химической реакции и отводом его в холодные слои вещества. Это приводит к появлению максимума на профиле температуры в точке с наименьшим теплоотводом из зоны реакции, т. е. у поверхности тела, где градиент температур равен нулю. Максимум температуры перемещается вглубь вещества с той же скоростью ω_{st} , увеличиваясь по амплитуде. Когда он сместится на величину ξ_{st} , поток тепла в нагреватель станет равным потоку тепла в холодное вещество, и в точке максимума происходит резкое увеличение температуры – тепловой взрыв. Следовательно, в соответствии с (4.6) – (4.8) для расчета характеристик процесса зажигания необходимо знать закономерности инертного прогрева вещества и параметры ПВГ. По классификации волн горения [4] ПВГ относится к элементарным моделям горения 2-го рода, для которых скорость распространения определяется неполным превращением вещества в ведущей зоне.

Таблица 2

β	τ_0	τ_3
0,00	3,12	4,58
0,01	3,23	4,72
0,03	3,42	4,94
0,05	3,62	5,15

$\Theta_n = 10, \gamma = 0,02, \eta_0 = 0,001.$

Таблица 3

η	τ_0	τ_3
0,001	3,42	4,94
0,003	3,50	5,06
0,005	3,58	5,15
0,010	3,76	5,37

$\Theta_n = 10, \gamma = 0,02, \beta = 0,03.$

Характеристики волны горения второго рода при параболическом законе взаимодействия были определены в [4] и в безразмерных переменных имеют вид:

$$\omega_{st} = \sqrt{6/\eta_{end}} \theta_n^{-1}, \quad (4.9)$$

$$q_{st} = \sqrt{6/\eta_{end}} \quad (\eta_{end} = \gamma \theta_n), \quad (4.10)$$

Подставляя значения q_{st} , ω_{st} и ξ_{st} в (4.6) – (4.8), получаем следующие выражения для длительности стадий зажигания:

$$\tau_{in} = \theta_n^2 \eta_{end} / (6\pi), \quad (4.11)$$

$$\tau_0 = \theta_n^2 \eta_{end} / (6\pi) + \theta_n \eta_{end} = (\theta_n^2 / (6\pi) + \theta_n) \eta_{end}, \quad (4.12)$$

$$\tau_{ig} = \tau_0 + \theta_n \eta_{end} = (\theta_n^2 / (6\pi) + 2\theta_n) \eta_{end} \quad (4.13)$$

Анализ выражений (4.11) – (4.13) показывает, что τ_{in} , τ_0 , τ_{ig} при постоянном значении θ_n линейно зависят от γ или глубины превращения в ПВГ: $\eta_{end} = \gamma \theta_n$. Если для реакции 1-го порядка при $\gamma \rightarrow 0$ характерные времена процесса зажигания не зависят от степени превращения исходного реагента, т.е. имеет место предельный переход к реакции нулевого порядка, то для реакций с диффузионным механизмом торможения при $\gamma \rightarrow 0$ отличие от реакции нулевого порядка наибольшее. Для разумных значений θ_n ($5 < \theta < 25$) стадия инертного прогрева составляет меньшую часть общей длительности процесса зажигания, чем для реакции нулевого порядка [25].

Наряду с приближенным анализом проводилось численное решение исходной системы уравнений по неявной разностной схеме с адаптирующей к изменению решения пространственной сеткой и переменным шагом по времени. Численным счетом проверяли допущения, положенные в основу теории, и основные выводы приближенного анализа. Прежде всего была доказана слабая зависимость характеристик зажигания от параметров β и η_n при $\eta_n < \eta_{end}$. Результаты расчетов приведены в **таблицах 2, 3**.

На рис. 4.1 показано характерное распределение температуры в веществе в различные моменты времени. Следует отметить, что внешне картина развития процесса зажигания в веществе при параболическом законе взаимодействия такая же, как и для реакции нулевого порядка [3, 10, 26]. Отличие сказывается только в длительности отдельных стадий процесса воспламенения.

На рис. 4.2 показано изменение во времени потока тепла от нагревателя $q_n = \left. \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right|_{\xi=0}$, количества тепла, выделяемого в результате химического

превращения $q_{ch} = \int_0^\infty \frac{1}{\eta + \eta_n} \exp(\theta / (1 + \beta \theta)) d\xi$ и общее количество тепла,

идущего на нагрев вещества $q_s = q_n + q_{ch}$, для тех же значений параметров, что и на рис. 4.1. Там же приведены значения τ_{in} , τ_0 , τ_{ig} , вычисленные по формулам (4.11) – (4.13), а также значение потока тепла из зоны реакции в ПВГ (q_{st}). Как видно из рисунка, на стадии инертного прогрева основной вклад в нагревание вещества вносит поток тепла от нагревателя ($q_n < q_{ch}$). Отметим, что при $\tau \approx \tau_{in}$ выполняется равенство $q_n \approx q_{ch}$. На стадии формирования зоны химической реакции ($\tau_{in} < \tau < \tau_0$) q_s меняется незначительно и близко к значению потока тепла в ПВГ. Изменение q_n и q_{ch} на этом этапе носит практически линейный характер, причем уменьшение q_n компенсируется ростом q_{ch} , как это и следует из предложенной модели развития процесса.

На рис. 4.3 приведено влияние параметра γ на величину τ_0 , τ_{ig} и l_{ig} . Как видно из рисунка, численный счет подтверждает следующую из теории линейную зависимость τ_0 и τ_{ig} от γ при постоянном θ_n . А зависимость $\xi_{ig}(\gamma)$, как это предсказывает теория, описывается выражением $\xi_{ig} = \sqrt{6\eta_{end}}$. Ошибка в определении τ_0 , τ_{ig} для $\theta_n = 10$ не превышает 10%. Отметим также, что с ростом θ_n ошибка в определении τ_0 , τ_{ig} возрастает, однако соблюдается линейная зависимость этих величин от параметра γ .

В соответствии с теорией полагается, что при $\tau < \tau_{in}$ прогрев происходит по закону инертного тела. Это предположение проверяли численными расчетами системы уравнений (4.1) – (4.3) с источником, зависящим от времени:

$$W = \begin{cases} 0 & \text{при } \tau \leq \tau_{0,n} \\ \exp(\theta/(1 + \beta\theta)) \cdot F(\eta) & \text{при } \tau > \tau_{0,n} \end{cases}.$$

Результаты расчетов представлены на рис. 4.4. Видно, что при $\tau_0 < \tau_{in}$ значения τ_0 и τ_{ig} практически не зависят от времени включения источника. Этот факт позволяет использовать в качестве начального условия при численном определении характеристик зажигания профиль температур, полученный из решения инертной задачи при $\tau < \tau_{in}$. Результаты численных расчетов позволили выявить специфическую особенность протекания процесса воспламенения для источника, зависящего от времени, связанную с видом кинетической функции. В момент включения источника $\tau_{0,n}$ происходит скачкообразное увеличение тепловыделения ($W(\tau_{0,n}) = \exp(\theta/(1 + \beta\theta))/\eta_0$), приводящее к изменению знака производной на границе вещества и появлению максимума на профиле температуры. Однако увеличение скорости тепловыделения, связанное с ростом температуры, не компенси-

рует уменьшение скорости реакции, вызванное увеличением выгорания

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \theta} \Big|_{\tau=\tau_{0,n}} \approx 1; \quad \frac{\partial W}{\partial \eta} \Big|_{\tau=\tau_{0,n}} = \frac{1}{\eta_0^{-2}}; \quad \eta_0 \ll 1 \right).$$

Происходит уменьшение W ,

градиент температуры на границе вещества опять становится отрицательным, $q_n(\tau)$, $q_{ch}(\tau)$ и $q_s(\tau)$ стремятся к своим значениям при $\tau_{0,n} = 0$, что обеспечивает независимость характеристик зажигания при различных $\tau_{0,n}$. Такое

поведение системы характерно только для $\tau_{0,n} \leq \tau_{in}$ (рис. 4.5, а). При $\tau_{0,n} > \tau_{in}$ из-за большого прогретого слоя, образовавшегося в момент включения источника, тепловыделение настолько велико, что максимум температуры не исчезает при дальнейшем уменьшении W и градиент на границе остается положительным. В этом случае $q_{ch}(\tau)$ превышает свое значение при $\tau_{0,n} = 0$, что ведет к уменьшению времени задержки зажигания (рис. 4.5 б).

Для проверки предположения о том, что скорость переноса прогретого слоя в глубь вещества при $\tau > \tau_{in}$ близка к ω_s , в численном эксперименте определяли значение скорости движения температурного фронта ω . Значение ω определялось тремя способами:

1. По изменению запаса тепла в веществе:

$$\omega = \frac{dQ}{d\tau} / \theta_n; \quad Q = \int_0^\infty (\theta + \theta_n) d\xi.$$

По скорости движения точки на температурном профиле с температурой $\theta = 0.5\theta_n$. Такой способ определения скорости горения был использован при численном исследовании распространения пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре [9].

По изменению запаса тепла Q под температурной кривой, описываемой уравнением $\theta = \begin{cases} 0 & \text{при } \theta > 0, \\ \theta & \text{при } \theta \leq 0. \end{cases}$

Такая аппроксимация реального профиля позволяет разделить тепло, выделяющееся в результате реакции, на две составляющие. Одна обеспечивает распространение тепловой волны в глубь вещества, а вторая – его нагрев выше температуры зажигания ($\theta > 0$). Как видно из результатов расчетов, скорости тепловой волны, определенные вторым и третьим способами, близки. Следует также отметить, что отклонение ω от скорости распространения ПВГ ω_{st} при $\tau_{in} < \tau < \tau_{ig}$ не превышает 20%. Заметный рост скорости происходит только на завершающем этапе процесса зажигания, когда $\theta_{max} > 1$. Таким образом, численные расчеты подтверждают правильность основного допущения теории – скорость тепловой волны при $\tau > \tau_{in}$ близка к ω_{st} (рис. 4.6).

В соответствии с волновой теорией зажигания при $\tau > \tau_0$ формируется зона реакции, способная обеспечить распространение тепловой волны (промежуточной волны горения) в глубь вещества без внешнего подвода энергии. Для проверки этого положения был проведен специальный численный эксперимент. Находилось решение исходной системы уравнений с источником W , зависящим от температуры, следующим образом:

$$W = \begin{cases} \exp(\theta/(1 + \beta\theta)) \cdot F(\eta) & \text{при } \theta < 0, \\ 0 & \text{при } \theta \geq 0. \end{cases}$$

Как видно из результатов расчета (рис. 4.7), действительно при $\tau > \tau_0$ за счет тепла химической реакции (поток от нагревателя равен нулю) по ве-

еществу распространяется волна горения, характеристики которой при $\tau > \tau_0$ близки к параметрам ПВГ ($\omega \approx \omega_{st}$).

Проведенные в данной работе исследования позволяют определить время задержки зажигания: зажигание произошло, если образовалась зона реакции, способная к распространению без внешнего подвода энергии.

Для $T_{ig} > T_b$ этому условию отвечает момент достижения нулевого градиента на границе вещества τ_0 . Развитие процесса при $\tau > \tau_0$ определяет, каким образом происходит выход на высокотемпературный режим горения с полной глубиной превращения во фронте реакции. При $T_{ig} \geq T_b$ для определения момента зажигания можно использовать условие, примененное в [8]. Количество тепла в нагретой области должно быть больше запаса тепла в промежуточном слое стационарной волны горения.

По результатам, полученным в данном параграфе, можно сделать следующие выводы.

С помощью волновой теории зажигания впервые определена зависимость длительности стадий процесса воспламенения конденсированного вещества накаливаемой поверхностью ($\tau_{in}, \tau_0, \tau_{ig}$) при параболическом законе взаимодействия исходных реагентов от основных параметров задачи: безразмерного перепада температур θ_n и глубины превращения в промежуточной волне горения η_{end} .

Показано, что при постоянном значении θ_n зависимость $\tau_{in}, \tau_0, \tau_{ig}$ от параметра γ носит линейный характер. Установлено, что при $\gamma \rightarrow 0$ рассмотренный случай не сводится к закономерностям зажигания, характерным для реакций нулевого порядка.

Результаты численного решения исходной системы уравнений подтвердили правильность допущений, положенных в основу теории, а также основные выводы приближенного анализа.

Установлено, что длительность стадии зажигания определяется из следующего условия: зажигание произошло, если сформировалась зона реакции, способная к самостоятельному распространению по веществу без подвода энергии.

Рисунки к § 4

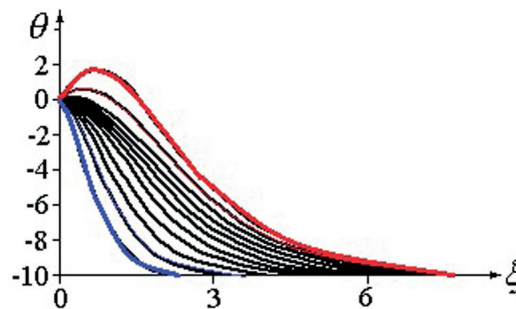


Рис. 4.1. Распределение температуры в веществе для различных моментов времени τ . $d\tau = 0.4$, $\theta_n = 10$, $\gamma = 0.02$, $\beta = 0.03$, $\eta_n = 0.001$.

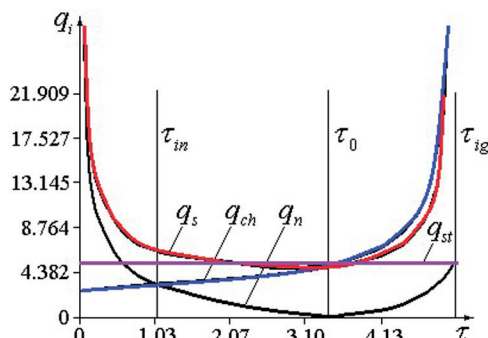


Рис. 4.2. Изменение во времени основных характеристик зажигания

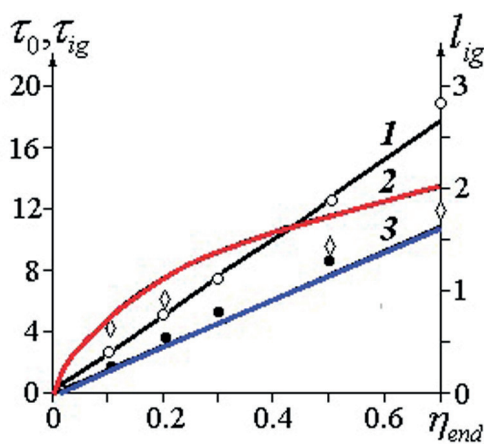


Рис. 4.3. Зависимости времени установления нулевого градиента (3), времени задержки зажигания (1) и координаты резкого роста температуры l_{ig} (2) от параметра $\eta_{end} = \theta_{\gamma_n}$ при $\theta_n = 10$, $\gamma = 0.02$, $\beta = 0.03$, $\eta_0 = 0.001$.

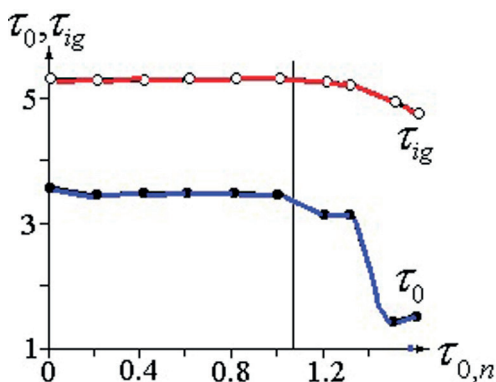


Рис.4.4. Зависимость τ_0 и τ_{ig} от времени включения источника $\tau_{0,n}$. $\theta_n = 10$, $\gamma = 0.02$, $\beta = 0.03$, $\eta_0 = 0.001$.

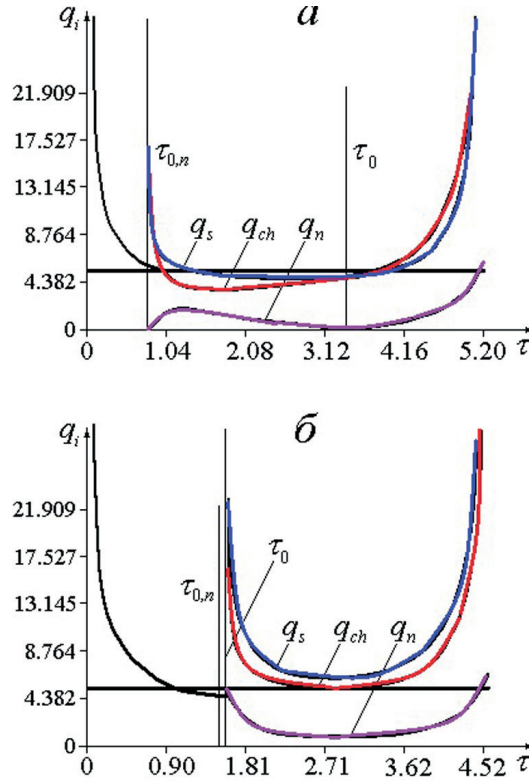


Рис. 4.5. Изменение во времени потоков тепла при $\tau_{0,n} = 0.8 < \tau_{in}$ (а) и $\tau_{0,n} = 1.5 > \tau_{in}$ (б). $\theta_n = 10$, $\gamma = 0.02$, $\beta = 0.03$, $\eta_0 = 0.001$.

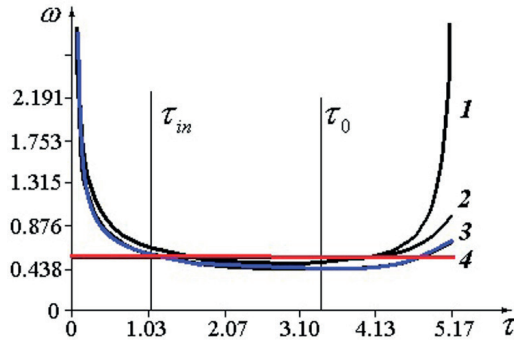


Рис. 4.6. Изменение во времени скорости передвижения тепловой волны, вычисленной различными способами. 1 – по изменению запаса тепла, 2 – по изменению запаса тепла под кривой $\theta = 0$ при $\theta(\xi, \tau) > 0$ и $\theta(\xi, \tau)$ при $\theta < 0$, 3 – по изменению местоположения точки, имеющей температуру $-\theta_n / 2$, 4 – ω_{st} . $\theta_n = 10$, $\gamma = 0.02$, $\beta = 0.03$, $\eta_0 = 0.001$.

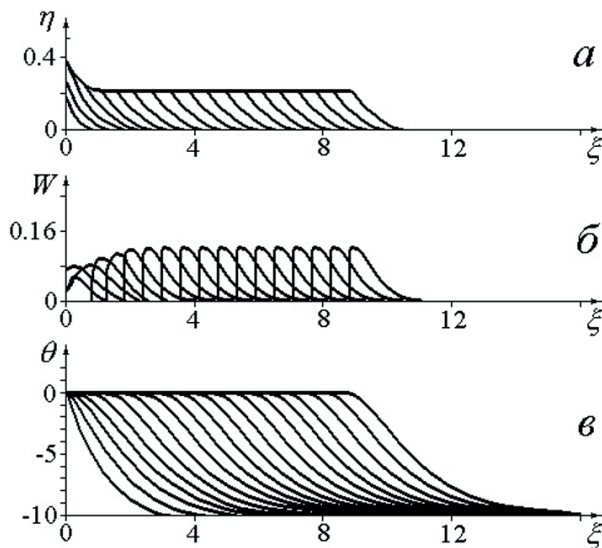


Рис. 4.7. Установление волнового решения исходной системы уравнений с источником, зависящем от температуры ($W = 0$ при $\theta > 0$, $W = \exp(\theta/(1+\rho)) \cdot F(\eta)$ при $\theta \leq 0$).
 $\theta_n = 10$, $\gamma = 0.02$, $\beta = 0.03$, $\eta_n = 0.001$ $d\tau = 1.0$.

В следующем параграфе с помощью описанной в настоящей главе волновой теории зажигания и метода осреднения, использующего весовую функцию, разработан аналитический метод расчета временных характеристик зажигания пористого тела при истечении инертного газа из образца (встречная нестационарная фильтрация). Численными расчетами подтверждена правильность основных допущений теории о стадийности процесса зажигания и волновом механизме нагрева вещества. Показано полное качественное и хорошее количественное совпадение выводов приближенного анализа и результатов численных расчетов. Ошибка в определении времен установления нулевого градиента и срыва теплового равновесия не превышает 50%. Установлена применимость уравнений изотермической фильтрации для описания процесса истечения газа из пористого тела в процессе зажигания. Показано, что для расчета массового потока газа можно использовать квазистационарный подход. Определена область применимости модели полубесконечного тела в задачах зажигания при встречной нестационарной фильтрации газа.

§ 5. Зажигание пористых тел в условиях нестационарной фильтрации газа. Встречная фильтрация

Список обозначений к § 5.

T – температура,
 x – пространственная координата,
 t – время,
 P^*, ρ_g^* – давление и плотность газа,
 P_{in}^* – давление газа в окружающей среде,
 P_{ig}^* – давление газа в порах образца в начальный момент времени,
 T_{in} – начальная температура вещества,
 T_{ig} – температура на поверхности образца (температура зажигания),
 Q – тепловой эффект реакции на единицу массы пористого вещества,
 c_g^* – теплоемкость газа,
 $c_c \rho_c$ – теплоемкость и плотность пористого вещества,
 m – пористость,
 λ – эффективный коэффициент теплопроводности,
 a – коэффициент температуропроводности,
 k_f – коэффициент фильтрации,
 E, k_0 – энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции,
 R – универсальная газовая постоянная,
 θ, ζ, τ – безразмерные температура, координата и время,
 P, ρ_g – безразмерные давление и плотность газа,
 η – глубина превращения исходного вещества в продукт,
 W, V_f – безразмерные скорости реакции и фильтрации,
 Pe – критерий Пекле,
 θ_{in} – безразмерный начальный перепад температур,
 P_{in} – безразмерное давление газа в окружающей образец среде,
 c_g – отношение объемных теплоемкостей газовой и конденсированной фаз,
 β, γ – малые параметры теории горения,
 q_x – тепловыделение за счет хим. реакции,
 q_n – поток тепла от нагревателя,
 q_s – суммарное тепловыделение,
 G_g – массовый расход газа,
 $\tau_{in}, \tau_0, \tau_{ig}$ – времена инертного прогрева, установления нулевого градиента на границе образца и теплового взрыва,
 $q_{st}, \zeta_{st}, \omega_f$ – параметры промежуточной волны фильтрационного горения,
 ζ_r – размер зоны реакции,
 ζ_{exp} – координата резкого роста температуры,
 L_{th} – ширина зоны прогрева в ПВФГ,

L_f – глубина проникновения газа в образец,

ξ_{th} – размер нагретой области,

$M(\tau)$ – количество газа вытекающего из образца за время τ ,

A, B_0, B_{ig} – безразмерные параметры,

Π – скорость изменения массового расхода газа,

$F(\tau)$ – весовая функция,

K – нормировочный множитель,

Q_i – запас тепла в пористом веществе,

ω_{f1}, ω_{f2} – скорость движения тепловой волны,

$\omega_{con}, \omega_{con1}, \omega_{con2}$ – скорость волны горения в отсутствии фильтрации, определенная различными способами,

τ_{on} – время включения химического источника.

Теория фильтрационного горения (ФГ), т.е. теория распространения волн экзотермического превращения в пористой среде при фильтрации газа, является активно развивающейся областью науки о горении [27–32]. Однако работ, посвященных исследованию процесса инициирования волн реакций в пористых средах, гораздо меньше [33–37]. Большинство из этих работ посвящено изучению зажигания при спутной фильтрации газа, когда направление газового потока совпадает с направлением потока тепла [33–37]. При такой организации процесса инициирования газ приносит дополнительное тепло в систему, что и обеспечивает уменьшение времени задержки зажигания по сравнению со случаем чисто кондуктивного нагрева вещества.

Возможна и другая схема организации процесса зажигания, когда холодный поток газа направлен навстречу потоку тепла (встречная фильтрация). В этом случае часть тепла, которую дает нагреватель, уносится потоком газа, что приводит к увеличению времени задержки зажигания. Впервые процесс зажигания в условиях встречной стационарной фильтрации был исследован в [34], где для постоянного массового расхода газа были определены временные характеристики воспламенения, а также установлена параметрическая область реализации режима зажигания.

Однако имеется целый ряд важных для практики процессов, в которых зажигание пористой среды происходит в условиях нестационарной фильтрации газа. В данной статье с помощью волновой теории зажигания ВТЗ, описанной в § 1 [25, 34], впервые определена зависимость длительности стадий зажигания пористого вещества нагретым телом в условиях встречной нестационарной фильтрации газа от основных параметров задачи: безразмерного перепада температур θ_{in} , критерия Pe , имеющего смысл отношения ширины зоны фильтрации к ширине зоны прогрева, и безразмерной теплоемкости c_p , равной отношению объемных теплоемкостей газовой и конденсированной фаз.

Рассматривается следующая модель процесса (рис. 5.1). На торце пористого реакционноспособного тела, заполненного инертным газом, в момент $t = 0$ одновременно происходит разрыв оболочки и подача теплового

импульса. Считается, что давление газа в окружающей среде P^*_{in} намного ниже его давления в порах P^*_{ig} , а температура на поверхности образца мгновенно принимает значение T_{ig} , которое выше начальной температуры вещества T_{in} и не меняется в течение всего процесса. Из-за перепада давлений газ вытекает из образца, унося часть тепла, которое дает нагреватель, что приводит к увеличению времени задержки зажигания. За счет прогрева вещества в нем начинается интенсивная химическая реакция, приводящая к его воспламенению, т. е. к созданию условий, когда в веществе станет возможным распространение волны горения без подвода энергии извне. Предполагается, что температура газа и пористого тела совпадают, потери тепла в окружающую среду пренебрежимо малы, фильтрация осуществляется по закону Дарси, превращение описывается кинетикой нулевого порядка, продукты реакции конденсированные, размер образца намного больше размеров зоны прогрева, скорость реакции при начальной температуре пренебрежимо мала. Система уравнений, описывающая такой процесс, с соответствующими начальными и граничными условиями, в общепринятых безразмерных переменных имеет вид [31, 34, 37].

$$(1 + c_g \rho_g) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} - c_g \rho_g V_f \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + W(\theta, \eta); \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial \tau} = - \frac{\partial (\rho_g V_f)}{\partial \xi}; \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma W; \quad W = \exp(\theta / (1 + \beta \theta)) F(\eta); \quad (5.3)$$

$$F(\eta) = 1, \text{ если } \eta < 1, \quad F(\eta) = 0, \text{ если } \eta > 1$$

$$V_f = -P e \frac{\partial P}{\partial \xi}; \quad (5.4)$$

$$P = \rho_g (1 + \beta \theta); \quad (5.5)$$

Начальные условия:

$$\tau > 0: \theta = -\theta_{in}; \eta = 0; P_{ig} = 1; \rho_{ig} = 1/(1 - \beta \theta_{in}) \quad (5.6)$$

Граничные условия:

$$\tau > 0; \xi = 0; P = P_{in}; \theta = 0; \xi = L; \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0; \frac{\partial P}{\partial \xi} = 0 \quad (5.7)$$

Используемые безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = \frac{E(T - T_{ig})}{RT_{ig}^2}; \tau = \frac{t}{t_*}; t_* = \frac{c_g RT_{ig}^2}{QE k_0} \exp(E / RT_{ig}); \rho_g^* = \frac{P^* m}{RT}; \xi = \frac{x}{x_*};$$

$$x_* = \sqrt{at_*}; \quad a = \frac{\lambda}{c_c \rho_c} \quad \rho_g = \frac{\rho_g^*}{\rho_{ig}^*}; \quad \rho_{ig}^* = \frac{P_{ig}^* m}{RT_{ig}};$$

$$P = P^* / P_{ig}^*; \beta = \frac{RT_{ig}}{E}; \gamma = \frac{c_g RT_{ig}^2}{QE}; \theta_{in} = \frac{E(T_{ig} - T_{in})}{RT_{ig}^2}; P_{in} = \frac{P_{in}^*}{P_{ig}^*};$$

$$Pe = \frac{k_f P_{ig}^* c_c \rho_c (1 - m)}{m \lambda} \quad c_g = \frac{c_g^* \rho_{ig}^* m}{c_c \rho_c (1 - m)};$$

Здесь: T – температура; x – пространственная координата; t – время; P^* , – давление и плотность газа; Q – тепловой эффект реакции на единицу массы пористого вещества; c_g^* – теплоемкость газа; c_c, ρ_c – теплоемкость и плотность пористого вещества; m – пористость; λ – эффективный коэффициент теплопроводности; a – коэффициент температуропроводности; k_f – коэффициент фильтрации; E, k_0 – энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции; R – универсальная газовая постоянная; θ, ξ, τ – безразмерные температура, координата и время; η – глубина превращения исходного вещества в продукт; P, ρ_g – безразмерные давление и плотность газа; W, V_f – безразмерные скорости реакции и фильтрации; Pe – критерий Пекле; θ_{in} – безразмерный начальный перепад температур; P_{ig}, P_{in} – безразмерные давления газа в образце в начальный момент времени и в окружающей среде; c_g – отношение объемных теплоемкостей газовой и конденсированной фаз; β, γ – малые параметры теории горения. При исследовании процесса зажигания будем полагать, что температура зажигания T_c существенно ниже адиабатической температуры горения T_c ($T_c = T_{in} + \dot{Q}/c_c$).

Анализ системы (5.1) – (5.7) будем проводить с помощью волновой теории зажигания (ВТЗ), развитой в § 1 [25, 34].

Для этого введем понятие о промежуточной волне фильтрационного горения (ПВФГ), аналогичной промежуточной волне горения (ПВГ, § 1) для гомогенной среды. ПВФГ – это волна фильтрационного горения с максимальной температурой, равной температуре зажигания. Характеристики ПВФГ находятся из решения квазистационарной системы (5.1) – (5.7), с источником тепла W , зависящим от температуры следующим образом:

$$W = \exp(\theta/1 + \beta\theta)F(\eta), \quad \theta = < 0; \quad W = 0, \theta > 0$$

По классификации волн горения, ПВФГ относится к элементарным моделям горения 2-го рода [4], для которых характерно неполное превращение исходных реагентов в ведущей зоне.

Согласно [34], временные характеристики зажигания – время установления нулевого градиента температуры на границе образца τ_0 и резкого роста температуры (теплового взрыва) τ_{ig} можно выразить через параметры промежуточной волны фильтрационного горения: кондуктивный поток тепла из зоны тепловыделения q_{st} , размеры зоны реакции ζ_{st} , и скорость горения ω_f :

$$\tau_0 = \tau_{in} + \zeta_{st}/\omega_f; \quad (5.8)$$

$$\tau_{ig} = \tau_0 + \zeta_{exp}/\omega_f; \quad (5.9)$$

Длительность стадии инертного прогрева τ_{in} определяется из равенства $q_n = q_{st}$, где $q_n = -d\theta/d\xi|_{\xi=0}$ – поток тепла от нагревателя при инертном прогреве, а q_{st} – поток тепла из зоны тепловыделения промежуточной волны горения. Координата резкого роста температуры ζ_{exp} находится из решения линеаризованной задачи о тепловом взрыве в условиях встречной фильтрации газа [34].

$$\zeta_{exp} = \frac{c_g G_g}{2} - \sqrt{0.25 c_g^2 G_g^2 + 1}$$

где в качестве G_g можно использовать значение расхода газа в момент времени τ_0 .

Волновая теория зажигания была разработана для стационарных волн горения 2-го рода и возможность ее применения к данной задаче, когда скорость фронта изменяется вместе с уменьшением расхода газа, не является очевидной. Основанием для применения волновой теории зажигания при переменной скорости распространения фронта ω_f является независимость тепловой структуры ПВФГ, т.е. ширины зоны реакции ζ_{st} и зоны прогрева L_{th} , а также q_{st} , от значения массового расхода газа $G_g = \rho_g V_f$ при постоянном перепаде температур θ_{in} , впервые обнаруженная в [34]. В этой работе для ζ_{st} , q_{st} , L_{th} были получены следующие выражения:

$$\zeta_{st}(G_g) = \zeta_{st}(G_g = 0) = \sqrt{2};$$

$$q_{st}(G_g) = q_{st}(G_g = 0) = \sqrt{2}; \quad (5.10)$$

$$L_{th}(G_g) = L_{th}(G_g = 0) = \theta_{in}/\sqrt{2}$$

Согласно [34], скорость ПВФГ можно представить в виде разности двух слагаемых, одно из которых ω_{con} определяется кондуктивным потоком тепла из зоны реакции q_{st} и не зависит от G_g , а другое равно скорости переноса тепла фильтрующимся газом $c_g G_g$:

$$\omega_f = \omega_{con} - c_g G_g = \sqrt{2}/\theta_{in} - c_g G_g \quad (5.11)$$

В соответствии с (5.11) распространение ПВФГ возможно только при $c_g G_g < \sqrt{2}/\theta_{in}$. Так как изменение G_g при постоянном перепаде температур θ_{in} не ведет к перестройке температурного профиля ПВФГ, то скорость фронта без-

ынерционно подстраивается под текущее значение G_g . Это означает, что соотношение (5.11) сохраняет свой вид и для случая $G_g = G_g(\tau)$. Таким образом, задача вычисления $\omega_f(\tau)$ сводится к определению зависимости $G_g(\tau)$.

Для давлений газа порядка десятков атмосфер значение безразмерного параметра мало $c_g = \frac{c_g \rho_{ig}^* m}{c_c \rho_c (1-m)} \ll 1$. Следовательно, конвективный перенос тепла фильтрующимся газом оказывает заметное влияние на прогрев пористого тела только тогда, когда $G_g \gg \sqrt{2/\theta_{in}}$, при этом оставаясь меньше $\sqrt{2/\theta_{in} c_g}$. Такие режимы фильтраций реализуются при $Re \gg 1$, когда величина области пониженного давления ($P < 1$) L_f намного превышает размер нагретой области ξ_{th} , и это позволяет рассматривать фильтрацию как изотермическую. Если для приближенного решения задачи использовать линеаризацию изотермического уравнения фильтрации [38], то количество вытекающего из образца газа за время τ равно количеству втекающего в образец газа за время τ при одинаковом перепаде давлений и равных значениях критерия Pe . Тогда для вычисления количества газа, вытекшего из образца $M(\tau)$, и массового расхода газа на границе пористого вещества $G_g(\tau)$, а также длины зоны фильтрации L_f можно использовать результаты [39], полученные для процесса заполнения пористого тела фильтрующимся газом:

$$M(\tau) = \int_0^{L_f} (\rho_{ig} - \rho(\xi, \tau)) d\xi = \frac{L_f}{2(1 - \beta\theta_{in})} = \frac{0.81\sqrt{Pe\tau}}{(1 - \beta\theta_{in})} \quad (5.12)$$

$$G_g(\xi = 0, \tau) = \frac{\partial M(\tau)}{\partial \tau} = \frac{0.4\sqrt{Pe}}{(1 - \beta\theta_{in})\sqrt{\tau}} \quad (5.13)$$

$$L_f = 1.62\sqrt{Pe\tau}. \quad (5.14)$$

Учитывая малость отношения ξ_{th}/L_f можно полагать, что в прогретой области массовый поток газа меняется слабо, т.е. $G_g(0 < \xi < \xi_{th}) \cong G_g(\xi = 0)$, что позволяет получить явное выражение для скорости движения тепловой волны:

$$\omega_f = \sqrt{2/\theta_{in}} - A/\sqrt{\tau}, \text{ где } A = 0.4 c_g \sqrt{Pe}/(1 - \beta\theta_{in}). \quad (5.15)$$

Подставляя (5.15) в (5.8), (5.9) и учитывая (5.10) для τ_0 и τ_{ig} в предположении $\xi_{exp} = \sqrt{2}$, получим

$$\sqrt{\tau_0} = (A\theta_{in} / \sqrt{2} + \sqrt{A^2\theta_{in}^2 / 2 + B_0}) \quad (5.16)$$

$$\sqrt{\tau_{ig}} = (A\theta_{in} / \sqrt{2} + \sqrt{A^2\theta_{in}^2 / 2 + B_{ig}}) \quad (5.17)$$

$$B_0 = \tau_{in} + 2A\theta_{in} \sqrt{\tau_{in}} / \sqrt{2} + \theta_{in}; B_{ig} = B_0 + \theta_{in}.$$

Численные расчеты показали, что допущение о равенстве $\theta_{exp} = \sqrt{2}$ выполняется в широкой области определяющих параметров Pe, c_g, θ_{in} . Так, при $Pe < 1000, c_g < 0.05, \theta_{in} = 5; 10; 15$ отличие ξ_{exp} от координаты резкого роста

температуры при чисто кондуктивном подводе энергии $\xi_{\text{exp}} (G_g = 0) = \sqrt{2}$ не превышает нескольких процентов.

Точное аналитическое решение инертной задачи с такими начальными и граничными условиями, необходимое для расчета τ_{in} , неизвестно. Поэтому предлагается приближенный метод определения τ_{in} . Этот метод основан на гипотезе о том, что на интервале времени $0 < \tau < \tau_{\text{in}}$ можно найти такое среднее значение потока $G_{\text{eq}}(\tau)$ влияние которого на изменение профиля температур в пористом теле эквивалентно переменному значению, рассчитанному по (5.13). Усреднение $G_g(\tau)$ будем проводить с использованием весовой функции, учитывающей особенности процесса истечения газа из образца. Время воздействия мгновенного значения расхода газа обратно пропорционально скорости его изменения $-dG_g/d\tau = \Pi$, что позволяет в качестве весовой функции $F(\tau)$ использовать отношение

$$F(\tau) = \frac{K}{\Pi} = \frac{5K\tau^{3/2}(1-\beta\theta_{\text{in}})}{\sqrt{Pe}}, \quad (5.18)$$

где K – нормировочный множитель, вычисляемый из условий нормировки [40]

$$\int_0^{\tau_{\text{in}}} F(\tau) d\tau = 1; \quad (5.19)$$

Подставляя (5.18) в (5.19), для K имеем

$$K = \frac{\sqrt{Pe}}{2(1-\beta\theta_{\text{in}})\tau_{\text{in}}^{5/2}}.$$

Тогда среднее значение расхода газа вычисляется следующим образом

$$G_{\text{eq}} = \int_0^{\tau_{\text{in}}} G_g(\tau) F(\tau) d\tau = \frac{\sqrt{Pe}}{2(1-\beta\theta_{\text{in}})\sqrt{\tau_{\text{in}}}} = 1.25G_g(\tau_{\text{in}});$$

В [34] было получено следующее выражение для вычисления τ_{in} по известному значению расхода газа

$$\frac{\theta_{\text{in}}}{\sqrt{\pi\tau_{\text{in}}}} \exp\left(-\frac{(c_g G_{\text{eq}})^2}{4} \tau_{\text{in}}\right) + \frac{\theta_{\text{in}}}{2} c_g G_g \operatorname{erfc}\left(-\frac{c_g G_{\text{eq}}}{2} \sqrt{\tau_{\text{in}}}\right) = \sqrt{2}; \quad (5.20)$$

где $\operatorname{erfc}\omega = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\omega} e^{-x^2} dx$; дополнительная функция ошибок.

Удобнее для вычисления τ_{in} поступать следующим образом: задаваться значениями G_{eq} , c_g , θ_{in} и из (5.20) вычислять значение τ_{in} . Тогда соответствующие выбранному значению G_{eq} значения A и \sqrt{Pe} находятся из равенств

$$A = \frac{G_{\text{eq}} c_g \sqrt{\tau_{\text{in}}}}{1.25}; \quad \sqrt{Pe} = 2G_{\text{eq}} \sqrt{\tau_{\text{in}}} (1 - \beta\theta_{\text{in}}).$$

Зная A и τ_{in} , рассчитываем B_0 и B_{ig} , а затем τ_0 и τ_{ig} .

Анализ выражений (5.16), (5.17), (5.20) показал следующее.

1. Безразмерные параметры c_g и Re влияют на временные характеристики зажигания не по отдельности, а в виде произведения $c_g Re$, входящего в параметр A .

2. При $Re \rightarrow 0$ выражения (5.16), (5.17) дают правильный предельный переход к значениям τ_0 , τ_{ig} для кондуктивного режима зажигания [3, 25, 41].

$$\tau_0 = \frac{\theta_{in}^2}{2\pi} + \theta_{in};$$

$$\tau_{ig} = \frac{\theta_{in}^2}{2\pi} + 2\theta_{in};$$

3. Обнаружена аномально сильная зависимость τ_0 и τ_{ig} от параметра β .

Наряду с приближенным анализом проводили численное решение исходной системы уравнений. Вычисления проводили по неявной разностной схеме с адаптирующейся к изменению решения пространственной сеткой и переменным шагом по времени. Численным счетом проверяли допущения, положенные в основу приближенного метода расчета временных характеристик зажигания, а также основные выводы приближенного анализа.

Прежде всего было показано, что при $P_{in} < 0.3$ имеет место слабая зависимость массового расхода газа G_g ($\zeta = 0, \tau$) и, соответственно, характеристик зажигания от давления газа в окружающей среде P_{in} . Так при изменении P_{in} от 0.3 до 0.01 τ_0 и τ_{ig} увеличивались на величину не более 7%. Этот вывод оказался верным для всех используемых в работе значений θ_{in} и Re . Поэтому в дальнейших расчетах P_{in} принимали равным 0.1.

На рис. 5.2 а, 5.2 б показана зависимость τ_0 и τ_{ig} от критерия Re при различных θ_{in} , рассчитанная по формулам (5.16), (5.17), а также полученная в результате численного расчета. Как видно из рисунка, имеется хорошее качественное совпадение между различными методами вычисления τ_0 и τ_{ig} во всей области изменения Re для всех используемых значений θ_{in} . Ошибка в определении временных характеристик зажигания для $Re < 600$ не превышает 30%, а для $1000 > Re > 700$ возрастает до 50%. Как и следует из формул, более резкое изменение τ_0 и τ_{ig} происходит при небольших значениях Re .

Расчеты по определению зависимостей τ_0 и τ_{ig} от Re проводили в широком диапазоне изменения определяющих параметров $0 < Re < 1000$, $\theta = 5, 10, 15$; $\beta = 0 \div 0.05$. Однако был выбран базовый вариант, для которого изменения профилей температур и давлений, а также всех основных характеристик процесса зажигания имеют типичный для данной задачи вид. Именно результатами расчетов на этом наборе исходных данных будет проиллюстрирована правильность основных допущений аналитического метода расчета характеристик зажигания. Вот параметры этого варианта:

$$\theta_{in} = 10; \gamma = 0.005, \beta = 0.03, c_g = 0.03, Re = 144, L = 160, P_{in} = 0.1.$$

Возможность разбиения процесса зажигания на стадии можно проиллюстрировать с помощью рис. 5.3. На этом рисунке показано изменение во времени модуля потока тепла от нагревателя $|q_n| = |-d\theta/d\xi|_{\xi=0}$, количества тепла,

выделяемого в результате химического превращения $q_x = \int_0^\infty \exp(\theta / (1 + \beta\theta)) F(\eta) d\xi$, и суммы $q_s = q_x + q_n$, которая, согласно ВТЗ, при $\tau > \tau_{in}^0$ должна быть близка к величине теплового потока из зоны тепловыделения в ПФВГ $q_{st} = \sqrt{2}$. Там же приведены значения τ_{in}^0 , τ_0 , τ_{ig} , вычисленные по формулам (5.20), (5.16), (5.17), а также $q_{st} = \sqrt{2}$. Как видно из рисунка, моменту времени τ_{in} соответствует приближенное выполнение равенства $q_x = q_n$. По результатам расчета физически обоснованным выглядит следующее разбиение процесса зажигания на стадии:

1 – инертный прогрев, когда основной вклад в нагрев вещества дает поток тепла от нагревателя $q_n > q_x$, а q_s близко к величине потока тепла от нагревателя при нагреве инертного тела (пунктирная линия на рис. 5.3 соответствует такому варианту расчета, когда включение химического источника тепла происходило в момент времени $\tau_{on} = 20$).

2 – распространение тепловой волны $q_x > q_n$, $q_n > 0$. На этой стадии q_s меняется незначительно и близко к значению q_{st} .

3 – стадия создания условий для теплового взрыва ($q_s > q_{st}$; $q_n < 0$, $\theta_{max} > 0$), которая заканчивается резким взрывным ростом температуры в момент $\tau = \tau_{ig}$.

Для проверки предположения о том, что скорость переноса зоны прогрева при $\tau > \tau_{in}$ близка к ω_f определяемой по формуле (5.15), в численном эксперименте определялось значение скорости движения температурного фронта ω_f (рис. 5.4). Значение ω_f определялось двумя способами:

1. По скорости изменения запаса тепла

$$\omega_{f1} = \frac{\partial Q}{\partial \tau} / \theta_m; \quad Q = \int_0^\infty (\theta_l + \theta_m) d\xi; \quad (5.21)$$

под температурной кривой, описываемой следующим уравнением

$$\theta_l = \begin{cases} 0 & \text{при } \theta > 0 \\ \theta & \text{при } \theta < 0 \end{cases}$$

Такая аппроксимация реального профиля позволяет разделить тепло, выделяющееся в результате реакции, на две составляющие. Одна, вычисляемая по формуле (5.21), обеспечивает распространение тепловой волны в глубь вещества, а вторая расходуется на нагрев вещества выше температуры зажигания ($\theta > 0$) и до момента $\tau = \tau_{ig}$ в соответствии с допущениями ВТЗ не влияет на скорость теплового фронта.

2. По скорости движения точки с температурой $\theta = -0.5^* \theta_{in}$ ($\omega_f = \omega_f^2$). Такой способ определения скорости горения был использован при численном исследовании распространения пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре [26].

Однако проверка этого допущения будет более наглядной, если следить за изменением суммы $\omega_f + c_g G_g(\tau, \xi = 0) = \omega_{con}$, которая, в соответствии с (5.11), при $\tau > \tau_{in}$ должна оставаться постоянной и равняться величине – скорости ПФВГ при $c_g G_g = 0$ (рис. 5.4 кривые 2, 3). Как видно из рисунка,

скорость нагрева образца близка к той, которую обеспечивала бы волна превращения со скоростью ω_r . Т. к. отклонение суммы $(\omega_{fi} + c_g G_g) = \omega_{coni}$ от скорости распространения промежуточной волны горения с чисто кондуктивным переносом тепла при $\tau_{in} < \tau < \tau_{ig}$ не превышает 20%. Заметный рост скорости происходит только на завершающем этапе процесса зажигания, когда $\theta_{max} > 1$. Таким образом, численные расчеты подтверждают правильность основного допущения теории – скорость тепловой волны при $\tau > \tau_{in}$ близка к ω_r .

В соответствии с теорией полагается, что при $\tau < \tau_{in}$ прогрев происходит по закону инертного тела. Ошибка в определении τ_0 и τ_{ig} , связанная с этим предположением проверялось численным решением системы уравнений (5.1) – (5.7) с различным временем включения химического источника тепла τ_{on} :

$$W = 0 \text{ при } \tau < \tau_{on}, W = \exp(\theta/(1 + \beta\theta))F(\eta) \text{ при } \tau > \tau_{on}.$$

Как показали результаты расчетов, при $\tau_{on} < \tau_{in}$ характеристики зажигания τ_0 и τ_{ig} практически не зависят от времени включения источника. Ошибка в их определении не превышает 10%. Этот факт позволяет использовать в качестве начального условия при расчетном определении характеристик зажигания профиль температур, полученный из решения инертной задачи при $\tau < \tau_{in}$. Причину независимости τ_0 и τ_{ig} от τ_{on} можно понять из рис. 5.3. Как видно из рисунка, скорость нагрева вещества, которую характеризует q_s , на интервале времени $\tau < \tau_{on} = \tau_{in}$ остается практически такой же, как и при обычном варианте расчетов ($\tau_{on} = 0$).

Также численным счетом проверялись допущения, принятые при вычислениях массового расхода газа $G_g(\tau)$.

1. О постоянстве G_g на участке $0 < \xi < \xi_{th}$;
2. О применимости теории изотермической фильтрации для расчета массового расхода газа;
3. О применимости модели полубесконечного тела.

На рис. 5.5 показано изменение массового расхода газа $G_g(\xi)$ по длине образца в различные моменты времени. На этом же рисунке нанесены вертикальные линии, которые соответствуют значениям длины зоны прогрева $\xi_{th} = 2\sqrt{\tau}$ для первой и последней кривой $\tau = 9$ и $\tau = 45$. Как показали расчеты, температура в точке с координатой $\xi_{th} = 2\sqrt{\tau}$ равна $-0.85\theta_{in}$, то есть близка к начальной, а изменение массового расхода газа на участке $0 < \xi < 2\sqrt{\tau}$ не превышает 10%. Эти данные подтверждают допущение, принятое при выводе формул (5.16), (5.17), о том, что поток, проходящий через тепловой фронт, равен его величине на границе газ – пористое тело

$$G_g(\tau, 0 < \xi < \xi_{th}) = G_g(\tau, \xi = 0).$$

Для проверки допущения о применимости теории изотермической фильтрации для расчета массового расхода газа удобнее следить за изменением массы газа в образце, которая связана с $G_g(\tau, \xi = 0)$ следующим соотношением:

$$M(\tau) = \int_0^\tau G_g(\tau, \xi = 0) d\tau = \frac{0.81\sqrt{Pe\tau}}{1 - \beta\theta_{in}} \quad (5.22)$$

Как показали расчеты, зависимость $M(\tau)$ спрямляется в координатах $M(\tau) - \sqrt{\tau}$. Однако численный множитель, следующий из расчетов, отличается от того, который дает приближенная теория. Это отличие связано с тем, что при выводе (5.22) использовалось линеаризованное уравнение фильтрации, которое предполагает линейное распределение давления в образце. Однако распределение давления оказалось нелинейным (рис. 5.6) и по внешнему виду напоминает распределение давления в образце при стационарной фильтрации. Было сделано предположение, что для расчета $G_g(\tau, \xi = 0)$ можно пользоваться квазистационарным приближением. В соответствии с этим подходом в каждый момент времени массовый поток газа $G_g(\tau, \xi = 0)$ рассчитывается из стационарного уравнения фильтрации, а зависимость от времени учитывается через изменяющуюся длину, которая равна длине зоны фильтрации в нестационарной задаче.

$$L_f = 1,62 \sqrt{Pe \tau}.$$

Тогда, для $G_g(\tau, \xi = 0)$ и $M(\tau)$ имеем

$$G_g(\tau, \xi = 0) = \frac{Pe}{2L_f(1 - \beta\theta_m)} = \frac{Pe}{2 \times 1,62(1 - \beta\theta_m)} = \frac{0,31\sqrt{Pe}}{(1 - \beta\theta_m)} \quad (5.23)$$

$$M(\tau) = \int_0^\tau G_g(\tau, \xi = 0) d\tau = \frac{0,62\sqrt{Pe\tau}}{1 - \beta\theta_m}. \quad (5.24)$$

Значения $G_g(\tau, \xi = 0)$ и $M(\tau)$, рассчитанные по формулам (5.23), (5.24), дают ошибку, не превышающую 10%. Для вычисления τ_0 и τ_{ig} в этом случае также можно пользоваться формулами (5.16), (5.17), но с другим значением A

$$A = 0,31 \text{ c}_g \sqrt{Pe} / (1 - \beta\theta_{in}) \quad (5.24)$$

Сравнение τ_0 и τ_{ig} рассчитанных по формулам (5.16), (5.17) с использованием (5.25) и результатов численного решения исходной системы уравнений показало, что в этом случае ошибка приближенных формул не превышает 17%.

С целью проверки предположения о квазистационарности фильтрации для тех же значений определяющих параметров, которые использовались на рис. 5.6, строили зависимости P^2 от ξ , которые при $P_{in} \ll 1$ должны быть прямыми линиями, выходящими из начала координат (рис. 5.7). Там же пунктирными линиями для моментов времени $\tau = 9$ (прямая 1), $\tau = 27$ (прямая 3), $\tau = 45$ (прямая 5) построены теоретические зависимости P^2 от ξ , следующие из предположения о квазистационарности фильтрации

$$P^2 = P_{in}^2 + \frac{\xi}{L_f}. \quad (5.26)$$

Как видно из рис. 5.7 при $P^2 < 0,5$, то есть при $P \leq 0,7$, рассчитанные зависимости P^2 от ξ близки к линейным с наклоном, следующем из формулы (5.26).

С помощью численных методов определялась область применимости модели полубесконечного тела. Так как при $Pe \gg 1$ наибольшим размером задачи является длина зоны фильтрации, то достаточно было найти такие значения L , при которых τ_0, τ_{ig} перестают зависеть от типа граничных условий для уравнения фильтрации при $\xi = L$. Зависимость τ_0, τ_{ig} от длины образца для двух типов граничных условий на холодном торце (1. $\xi = L, P = 1$; 2. $\xi = L, \frac{\partial P}{\partial \xi} = 0$) приведена на рис. 5.8. Отметим, что использование таких граничных условий позволяет получить особенно наглядные результаты, т. к. для граничных условий первого типа уменьшение L ведет к увеличению, а для второго — к уменьшению τ_0, τ_{ig} . На этом же рисунке для моментов времени τ_0, τ_{ig} , полученных из решения полубесконечной задачи, приведены значения длины зоны фильтрации, вычисленные по формуле (5.14) (вертикальные прямые 5,6).

$$L_f(\tau_0, L \rightarrow \infty) = 1,62\sqrt{Pe\tau_0},$$

$$L_f(\tau_{ig}, L \rightarrow \infty) = 1,62\sqrt{Pe\tau_{ig}},$$

Как видно из рис. 5.8, при $L > L_f(\tau_{ig})$ для вычисления τ_0, τ_{ig} можно пользоваться моделью полубесконечного тела.

В заключение остановимся на анализе причин аномально сильной зависимости временных характеристик зажигания от параметра $\beta = RT_{ig}/E$. Как следует из выводов приближенного анализа, а также результатов численных расчетов, имеет место сильная зависимость τ_0, τ_{ig} от параметра β . Физической причиной таких результатов является рост массового расхода газа G_g и, соответственно, количества тепла $G_g \theta_{in}$, уносимого фильтрующимся газом, при фиксированном значении безразмерного перепада температур θ_{in} и увеличении β . Эта зависимость является следствием выбранного масштаба плотности газа. Для того чтобы избавиться от сильной зависимости G_g и, соответственно, τ_0, τ_{ig} от параметра β предлагается выбирать масштаб плотности ρ_{ig}^* с учетом обнаруженных особенностей процесса фильтрации

$\rho_{ig}^* = \frac{P_{ig}^* m}{RT_{in}}$. Тогда уравнение состояния в безразмерных переменных принимает вид:

$$P = \rho_g(1 + \beta\theta) / (1 - \beta\theta_{in}) \quad (5.27)$$

Подстановка нового выражения для ρ_g в (5.23), (5.24) показывает, что в этом случае $G_g(\tau)$ и $M_g(\tau)$ не зависят от произведения $\beta\theta_{in}$:

$$G_g(\tau, \xi = 0) = \frac{0,31\sqrt{Pe}}{\sqrt{\tau}} \quad M(\tau) = 0,62\sqrt{Pe\tau}$$

Соответственно, исчезает зависимость от $(1 - \beta\theta_{in})$ в А и, следовательно, в τ_0 и τ_{ig} . При такой замене масштаба вычисления τ_0, τ_{ig} можно проводить по «старым» формулам (5.16), (5.17) с $\beta = 0$. Расчет τ_0, τ_{ig} показал, что при использовании уравнения состояния (5.27) длительность стадий зажигания

незначительно возрастает с увеличением β . Так, в диапазоне определяющих параметров $0 < \text{Pe} < 1000$, $\theta_{\text{in}} = 5, 10, 15$ результаты численных расчетов хорошо описываются приведенными в [3] выражениями:

$$\begin{aligned}\tau_0 &= \tau_0(\beta = 0)(1 + 1,44\beta) \\ \tau_{\text{ig}} &= \tau_{\text{ig}}(\beta = 0)(1 + 1,44\beta)\end{aligned}\tag{5.28}$$

Точность формул (5.28) составляет 5% при $\beta\theta_{\text{in}} < 0.5$ и снижается до 7% при увеличении $\beta\theta_{\text{in}}$ до 0.8.

Резюмируем результаты, полученные в настоящем параграфе.

1. Создан аналитический метод расчета временных характеристик зажигания пористого тела в условиях встречной нестационарной фильтрации газа.

2. Численными расчетами показана правильность основных допущений и выводов волновой теории. Ошибка в определении τ_0 , τ_{ig} не превышает 50%.

В классических безразмерных переменных обнаружена аномально сильная зависимость временных характеристик зажигания от произведения $\beta\theta_{\text{in}}$.

Найдено такое преобразование масштаба плотности, которое позволило исключить зависимость длительности стадий зажигания от произведения $\beta\theta_{\text{in}}$.

5. Показана применимость уравнений изотермической фильтрации для описания процесса истечения газа из образца.

6. Установлено, что для расчета массового потока газа из образца можно использовать квазистационарное приближение.

7. Найдено, что при $\tau > \tau_{\text{in}}$ скорость нагрева вещества в процессе зажигания близка к скорости нагрева этого вещества промежуточной волной фильтрационного горения с максимальной температурой, равной температуре зажигания.

8. Установлена область применимости модели полубесконечного тела.

Рисунки к § 5.

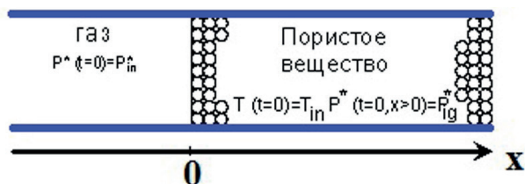


Рис. 5.1. Модель процесса. $T_{ig} > T_{in}$, $P_{ig}^* > P_{in}^*$.

$$X < 0: \frac{\partial P^*}{\partial x} = \frac{\partial P^*}{\partial t} = 0.$$

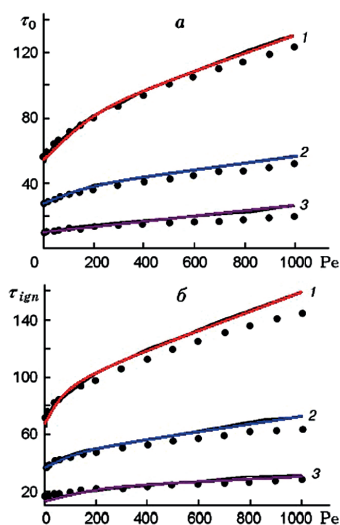


Рис. 5.2. Зависимость времени установления нулевого градиента τ_0 (a) и времени зажигания τ_{ign} (b) от параметра Pe .

1 — $\theta_{in} = 15$; 2 — $\theta_{in} = 10$; 3 — $\theta_{in} = 5$ при $\beta = 0.03$; $c_g = 0.05$; $\gamma = 0.001$, $L = 120$.

Сплошные линии — результаты приближенного анализа, точки — численный счет.

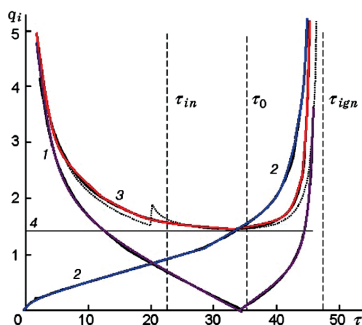


Рис 5.3. Изменение во времени величин $|q_n| = |-d\theta/d\xi|_{\xi=0}$ (1),

$$q_x = \int_0^\infty \exp(\theta / (1 + \beta\theta)) d\xi \quad (2), \quad q_s = q_x + q_n \quad (3), \quad q_{st} = \sqrt{2} \quad (4).$$

Пунктирная линия — q_s при включении химического источника тепла в момент времени $\tau = 20$.

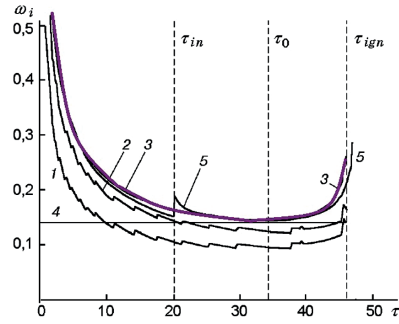


Рис. 5.4. Изменение во времени скорости тепловой волны, вычисленной различными способами:

1 – ω_{i2} ; 2 – $\omega_{con2} = \omega_{i2} + c_g G_g (\zeta = 0)$; 3 – $\omega_{con1} = \omega_{i1} + c_g G_g (\zeta = 0)$; 4 – $\omega_{con} = \sqrt{2}/\theta_{in}$; 5 – ω_{con} при включение химического источника тепла в момент времени $\tau = 20$
 $\theta_{in} = 10$; $\beta = 0.03$; $c_g = 0.03$; $\gamma = 0.005$; $L = 160$; $Pe = 144$.

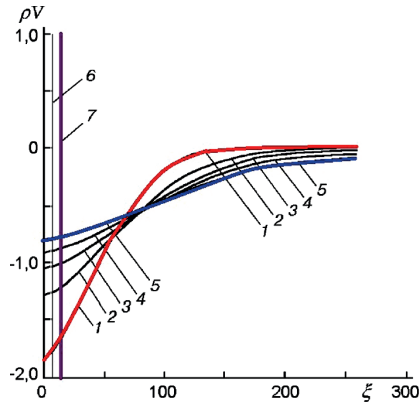


Рис. 5.5. Зависимость массового расхода газа от ξ в различные моменты времени

1 – $\tau = 9$; 2 – $\tau = 18$; 3 – $\tau = 27$; 4 – $\tau = 36$; 5 – $\tau = 45$. Вертикальные прямые 6, 7 – длина зоны прогрева для $\tau = 9(6)$ и $\tau = 45(7)$

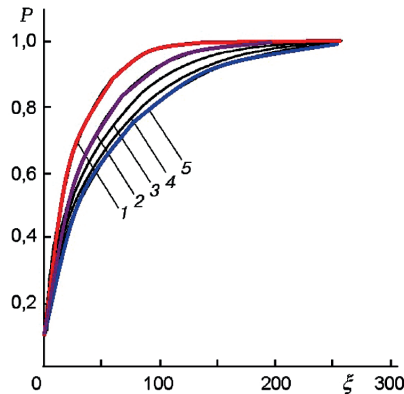


Рис. 5.6. Распределение давления газа в пористом веществе в различные моменты времени τ

1 – $\tau = 9$; 2 – $\tau = 18$; 3 – $\tau = 27$; 4 – $\tau = 36$; 5 – $\tau = 45$.
 $\theta_{in} = 10$, $\beta = 0.03$, $c_g = 0.03$, $\gamma = 0.005$, $L = 160$, $Pe = 144$.

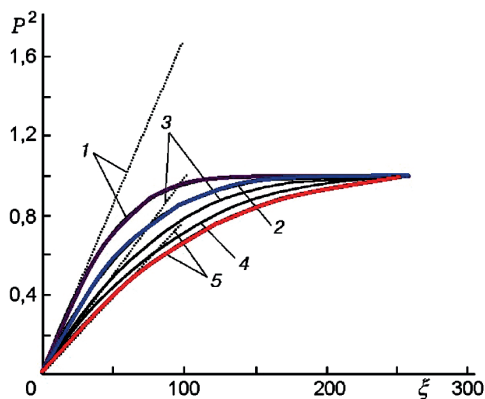


Рис. 5.7. Зависимость P^2 от ξ в различные моменты времени. $\Delta\tau = 9$
Сплошные линии – приближенный анализ, пунктир – численный счет.
 $\theta_{in} = 10, \beta = 0.03, c_g = 0.03, \gamma = 0.005, L = 160, Pe = 144$.

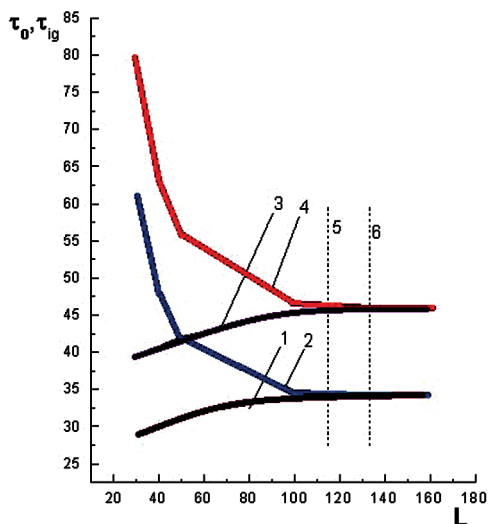


Рис. 5.8 Зависимость времени установления нулевого градиента τ_0 (кривые 1,2) и времени зажигания τ_{ig} (кривые 3,4) от длины образца для двух типов граничных условий при

1,3-- $\xi = L: \frac{\partial P}{\partial \xi} = 0$; 2,4--- $\xi = L: P = 1$.

Вертикальные прямые: 5 -- $L_f(\tau_0, L \rightarrow \infty) = 1,62\sqrt{Pe\tau_0}$; 6 -- $L_f(\tau_{ig}, L \rightarrow \infty) = 1,62\sqrt{Pe\tau_{ig}}$.

В следующем параграфе с помощью волновой теории зажигания создан аналитический метод расчета временных характеристик воспламенения пористого образца потоком втекающего в вещество горячего газа (спутная нестационарная фильтрация). Обнаружена аномальная зависимость временных характеристик зажигания от параметра β . С увеличением β длительность стадий воспламенения убывает, а не возрастает, как это имеет место при

кондуктивном нагреве вещества. Показано, что для определения массового расхода газа можно использовать уравнения изотермической фильтрации. Численными расчетами подтверждена правильность основных допущений теории о стадийности процесса зажигания и волновом механизме нагрева вещества. Показано полное качественное и хорошее количественное совпадение выводов приближенного анализа и результатов численных расчетов. Ошибка в определении времени установления нулевого градиента температуры на границе образца и времени теплового взрыва не превышает 50%.

§ 6. Зажигание в условиях спутной фильтрации газа

Теория фильтрационного горения (ФГ), т. е. теория распространения волн экзотермического превращения в пористой среде при фильтрации газа, является активно развивающейся областью науки о горении [42–44]. Научный интерес к такому виду горения возник в ответ на запросы практики, когда процессы фильтрационного горения стали включаться в технологические схемы различных производств. К числу объектов ФГ относятся такие крупномасштабные промышленные процессы, как доменная выплавка чугуна, обжиг и агломерация руд, регенерация катализаторов методом выжигания коксовых отложений, добыча нефти с помощью внутрискважинного горения и др. К настоящему времени проведена классификация процессов ФГ, установлены основные закономерности распространения стационарных и квазистационарных волн ФГ, исследованы их устойчивость, определены пределы горения, выяснены физические принципы регулирования структуры тепловой волны и температуры в зоне реакции, см. обзоры [45, 46].

Работ, посвященных исследованию процесса инициирования волн реакций в пористых средах, гораздо меньше [47–50]. Это связано с трудностями, вызванными необходимостью анализа нестационарной системы уравнений, описывающей процесс зажигания пористых веществ при фильтрации газа. Все исследования зажигания объединяет одно общее условие, которое значительно упрощает теоретический анализ. Этим условием является предположение о постоянстве массового расхода газа в пористой среде. Среди этих работ особое место занимает исследование, в котором с помощью волновой теории зажигания определена зависимость временных характеристик зажигания от основных параметров процесса [48]. В нем заложены методические основы для теоретического изучения процесса зажигания пористых систем при фильтрации газа. Однако имеется целый ряд важных для практики процессов, в которых зажигание пористой среды происходит в условиях нестационарной фильтрации горячего газа. К таким процессам относятся зажигание малогазовых составов быстрогорящим полностью газифицирующимся воспламенителем, оптимизация процесса воспламенения газогенераторов на твердом топливе, используемых для быстрого заполнения газом эластичных мешков или других устройств обеспечения безопасности при аварии автомобиля, а также разработка непрерывных технологий нанесения наплавки на изделия с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [23]. Основные трудности при теоретическом анализе таких задач состоят в том, что для определения поля температур в веществе необходимо знать решение нестационарного неизотермического уравнения фильтрации. Известна только одна работа, посвященная численному моделированию такого типа процессов [51]. В ней для фиксированного набора параметров была рассчитана зависимость временных характеристик зажигания от безразмерного аналога коэффициента фильтрации параметра Pe . Зависимость же временных характеристик зажигания от других не менее важных параметров процесса, а также разработка аналитических методов расчета характеристик зажига-

ния остались за рамками этого исследования. В данном параграфе с помощью волновой теории зажигания ВТЗ, рассмотренной в § 1 [25], определена зависимость длительности стадий зажигания пористого вещества потоком фильтрующегося газа от основных параметров задачи: безразмерного перепада температур θ_{in} , критерия P_e , имеющего смысл отношения ширины зоны фильтрации к ширине зоны прогрева, и безразмерной теплоемкости c_g , равной отношению объемных теплоемкостей газовой и конденсированной фазы, а также от отношения температуры зажигания T_{ig} к начальной температуре вещества T_{in} , которое, как показывает анализ, является важной характеристикой процесса.

Рассматривается следующая модель процесса (рис. 6.1). На границе пористого конденсированного образца, способного к экзотермическому превращению, в момент времени $t = 0$ температура T и давление газа P^* принимают значения T_{ig} и P_{ig}^* ($T_{ig} > T_{in}$, $P_{ig}^* > P_{in}^*$, где P_{in}^* , T_{in} – начальные давление газа и температура образца) и далее остаются неизменными в течение всего процесса. Из-за перепада давлений газ фильтруется внутрь образца, нагревая его, одновременно происходит и прогрев вещества теплопроводностью. За счет прогрева вещества начинается интенсивная химическая реакция, приводящая к воспламенению образца, т. е. к созданию условий, когда в веществе возможно распространение волны горения без подвода энергии извне. Считается, что температуры газа и пористого тела совпадают, потери тепла в окружающую среду пренебрежимо малы, фильтрация осуществляется по закону Дарси, химическое превращение описывается реакцией нулевого порядка, продукты реакции конденсированные, размер образца намного больше размеров зоны прогрева, скорость реакции при начальной температуре пренебрежимо мала. Система уравнений, описывающая такой процесс, с соответствующими начальными и граничными условиями, в общепринятых безразмерных переменных имеет вид [48, 51].

$$(1 + c_g \rho_g) \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} - c_g \rho_g V_f \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + W(\theta, \eta); \quad (6.1)$$

$$\frac{\partial \rho_g}{\partial \tau} = - \frac{\partial (\rho_g V_f)}{\partial \xi}; \quad (6.2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma W; \quad W = e^{\theta/(1+\beta\theta)} F(\eta); \quad (6.3)$$

$$F(\eta) = 1, \text{ если } \eta \leq 1; \quad F(\eta) = 0, \text{ если } \eta > 1;$$

$$V_f = -P_e \frac{\partial P}{\partial \xi}; \quad (6.4)$$

$$P = \rho_g(1 + \beta\theta); \quad (6.5)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0; \quad P = P_{in}; \quad \theta = -\theta_{in}; \quad \eta = 0; \quad (6.6)$$

Граничные условия:

$$\tau = 0; \quad P = 1; \quad \theta = 0; \quad \xi = L; \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0; \quad P = P_{in}; \quad (6.7)$$

Используемые безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = \frac{E(T - T_{ig})}{RT_{ig}^2}; \quad \tau = \frac{t}{t_*}; \quad t_* = \frac{c_k RT_{ig}^2}{QE k_0} \exp(E / RT_{ig}); \quad \rho_g^* = \frac{P^* m}{RT};$$

$$\xi = \frac{x}{x_*}; \quad x_* = \sqrt{at_*}; \quad a = \lambda / c_c \rho_c; \quad \rho_g = \frac{\rho_g^*}{\rho_{ig}^*}; \quad \rho_{ig}^* = \frac{P_{ig}^* m}{RT_{ig}}$$

$$\beta = \frac{RT_{ig}}{E}; \quad \gamma = \frac{c_c RT_{ig}^2}{QE}; \quad \theta_{in} = \frac{E(T_{ig} - T_{in})}{RT_{ig}^2}; \quad P_{in} = \frac{P_{in}^*}{P_{ig}^*};$$

$$P = P^* / P_{ig}^*; \quad Pe = \frac{k_f P_{ig}^* c_c \rho_{ig}^* (1-m)}{m \lambda}; \quad c_g = \frac{c_g^* \rho_{ig}^* m}{c_c \rho_c (1-m)};$$

Здесь: T – температура, x – пространственная координата, t – время, P^* , ρ_g^* – давление и плотность газа, Q – тепловой эффект реакции на единицу массы пористого вещества, c_g^* – теплоемкость газа, C_c – теплоемкость и плотность пористого вещества, m – пористость, ig , in – состояния зажигания и начальное, λ – эффективный коэффициент теплопроводности, a – коэффициент температуропроводности, k_f – коэффициент фильтрации, E , k_0 – энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции, R – универсальная газовая постоянная, θ , ξ , τ – безразмерные температура, координата и время, P , ρ_g – безразмерные давление и плотность газа, W , V_f – безразмерные скорости реакции и фильтрации, Pe – критерий Пекле, θ_{in} – безразмерный начальный перепад температур, P_{in} – безразмерное давление газа в образце в начальный момент времени, c_g – отношение объемных теплоемкостей газовой и конденсированной фаз, β , γ – малые параметры теории горения. Критерий Pe не зависит от выбора масштаба длины и отражает соотношение вкладов конвективного (фильтрационного по своей природе) и кондуктивного переноса тепла.

При исследовании процесса зажигания будем полагать, что температура зажигания T_{ig} существенно ниже адиабатической температуры горения T_c ($T_c = T_{in} + Q/c$). Анализ системы (6.1) – (6.7) будем проводить с помощью волновой теории зажигания (ВТЗ) (§ 1, [25]).

Согласно [48], временные характеристики зажигания – время инертного прогрева τ_{in} , установления нулевого градиента температуры на границе образца τ_0 , и резкого роста температуры (теплого взрыва) τ_{ig} выражаются через параметры промежуточной волны фильтрационного горения (ПВФГ), введенной в предыдущем параграфе, а именно кондуктивный поток тепла из зоны тепловыделения q_{st} , размер зоны реакции ξ_{st} и скорость горения ω_f . Напомним, что ПВФГ – это волна фильтрационного горения с максимальной температурой, равной температуре зажигания. Следовательно, характеристики ПВФГ находятся из решения системы (6.1) – (6.7), с источником тепла W , зависящим от температуры следующим образом:

$$W = \exp(\theta/(1 + \beta\theta))F(\eta), \quad \theta \leq 0; \quad W = 0, \quad \theta > 0;$$

В соответствии с ВТЗ длительность инертного прогрева τ_{in} можно определить, приравнявая поток тепла от нагревателя при инертном прогреве $q_n = -d\theta/d\xi|_{\xi=0}$ к потоку тепла из зоны тепловыделения промежуточной волны горения q_{st} ($\tau = \tau_{in}$, когда $q_n = q_{st}$). При $\tau > \tau_{in}$ происходит перенос прогретого слоя вглубь вещества за счет тепла нагревателя q_n и тепловыделения за счет тепла химической реакции q_x . Считается, что $q_x + q = q_{st}$, а скорость движения тепловой волны близка к ω_f . Увеличение интегрального тепловыделения химической реакции q_x без роста максимальной температуры трактуется как образование зоны химической реакции ξ_r с другим квазистационарным распределением температуры. Размеры как зоны химического тепловыделения ξ_r , так и q_x растут пропорционально времени:

$\xi_r = \omega_f(\tau - \tau_{in})$, $q_x = \xi_r W$ ($\theta = 0$). Когда длина этой зоны станет равной ширине зоны реакции в ПВФГ ($\xi_r = \xi_{st}$) и, следовательно, $q_x = q_{st}$, то все тепло, идущее на нагрев вещества, будет давать химическая реакция, а градиент температуры на поверхности станет равным нулю. Время установления нулевого градиента вычисляется по соотношению:

$$\tau_0 - \tau_{in} = \xi_{st}/\omega_f \quad (6.8)$$

При дальнейшем увеличении зоны реакционного тепловыделения со скоростью ω_f максимум температуры перемещается вглубь вещества с той же скоростью ω_f , увеличиваясь по амплитуде. Когда он сместится на величину ξ_{ex} , в точке максимума происходит резкое увеличение температуры – тепловой взрыв. Следовательно,

$$\tau_{ig} = \tau_0 = \xi_{exp}/\omega_f \quad (6.9)$$

Координата резкого роста температуры ξ_{exp} находится из решения линеаризованной задачи о тепловом взрыве в условиях фильтрации газа [48].

$$\xi_{exp} = \frac{c_g G_g}{2} + \sqrt{0.25 c_g^2 G_g^2 + 1} \quad (6.10)$$

где в качестве G_g можно использовать значение $G_g(\tau)$ в момент времени $\tau = \tau_0$. В соответствии с системой (6.9) – (6.10) для расчета характеристик

процесса зажигания необходимо знать закономерности инертного прогрева пористого вещества в условиях фильтрации при граничных условиях 1-го рода и параметры ПВФГ. По классификации волн горения [4], ПВФГ относится к элементарным моделям горения 2-го рода, для которых скорость распространения определяется неполным превращением вещества в ведущей зоне. Волновая теория зажигания была разработана для стационарных волн горения 2-го рода и возможность ее применения к данной задаче, когда скорость фронта изменяется вместе с уменьшением расхода газа, не является очевидной. Основанием для применения волновой теории зажигания при переменной скорости распространения фронта ω_f является независимость тепловой структуры ПВФГ, т.е. ширины зоны реакции ξ_{st} и зоны прогрева L_{th} , а также q_{st} от значения массового расхода газа $G_g = \rho_g V_f$ при постоянном перепаде температур θ_{in} , впервые обнаруженная в [48]. В [48] исследовали закономерности зажигания пористых веществ в условиях фиксированного расхода газа $G_g = \text{const}$ и для ξ_{st} , q_{st} , L_{th} были получены следующие выражения:

$$\xi_{st}(G_g) = \xi_{st}(G_g = 0) = q_{st}(G_g) = q_{st}(G_g = 0) = L_{th}(G_g) = L_{th}(G_g = 0) = \xi_{in}/\sqrt{2} \quad (6.11)$$

Согласно [48], скорость ПВФГ можно представить в виде суммы двух слагаемых, одно из которых ω_{con} определяется кондуктивным потоком тепла из зоны реакции q_{st} и не зависит от G_g , а другое равно скорости переноса тепла фильтрующимся газом $c_g G_g$:

$$\omega_f = \omega_{con} + c_g G_g = \sqrt{2}/\theta_{in} + c_g G_g. \quad (6.12)$$

Так как изменение G_g при постоянном перепаде температур θ_{in} не ведет к перестройке температурного профиля ПВФГ, то скорость фронта безынерционно подстраивается под текущее значение G_g . Это означает, что соотношение (6.12) сохраняет свой вид и для случая $G_g = G_g(\tau)$. Таким образом, задача вычисления $\omega_f(\tau)$ сводится к определению зависимости $G_g(\tau)$.

Для значений давления газа порядка десятков атмосфер значения безразмерного параметра $c_g = \frac{c_g \rho_{ig}^* m}{c_c \rho_c (1-m)}$. Следовательно, конвективный перенос

тепла фильтрующимся газом оказывает заметное влияние на прогрев пористого тела только тогда, когда через единицу объема пористой среды должно пройти много объемов газа. Такие режимы фильтрации реализуются при $Re \gg 1$, когда глубина проникновения газа в образец L_f намного превышает размер нагретой области ξ_{th} . Тогда фильтрацию можно рассматривать как изотермическую и использовать результаты [39] для вычисления массового расхода газа на границе пористого вещества. В соответствии с [39], в случае изотермической фильтрации профиль давлений, а вместе с ним и распределение плотности в образце носят линейный характер

$$P(\xi, \tau) = 1 - \xi/L_f, \rho_g = P(\xi, \tau) / (1 - \beta\theta_{in}),$$

что позволяет получить явное выражение для массы газа в пористом веществе $M(\tau)$

$$M(\tau) = \int_0^{L_f} \rho_g(\xi, \tau) d\xi = \frac{L_f}{2(1 - \beta\theta_{in})} = \frac{0.81\sqrt{Pe\tau}}{(1 - \beta\theta_{in})} \quad (6.13)$$

где $L_f = 1.62\sqrt{Pe\tau}$ – длина зоны фильтрации.

При выводе (6.13) полагали, что исходная масса газа на участке L_f пренебрежимо мала по сравнению с массой поступившего газа

$$\frac{M(\tau = 0, L_f)}{M(\tau)} = \frac{L_f \rho_g(\tau = 0)}{M(\tau)} = 2P(\tau = 0) \ll 1.$$

Количество газа, втекающего в образец в единицу времени, равно производной от $M(\tau)$ по времени

$$G_g(\xi = 0, \tau) = \frac{\partial M(\tau)}{\partial \tau} = \frac{0.4\sqrt{Pe}}{(1 - \beta\theta_{in})\sqrt{\tau}}. \quad (6.14)$$

В прогретой области ($0 < \xi < \xi_{th}$) на изменение плотности газа оказывают влияние два фактора: уменьшение давления и температуры. Если первый фактор ведет к уменьшению, то второй к увеличению плотности. Учитывая эти факты, а также используя малость отношения ξ_{th}/L_f , можно считать, что в прогретой области массовый поток газа меняется слабо, т.е. $G_g(0 < \xi < \xi_{th}) = G_g(\xi = 0)$. Тогда скорость движения тепловой волны определяется выражением

$$\omega_f = \sqrt{2}\theta_{in} + A/\sqrt{\tau}, \text{ где } A = 0.4 \text{ с}/\sqrt{Pe} (1 - \beta\theta_{in}); \quad (6.15)$$

Подставляя (6.14) в (6.8), (6.9) и учитывая (6.10) для τ_0 и τ_{ig} в предположении $\xi_{exp} = \sqrt{2}$, получим

$$\sqrt{\tau_0} = (-A\theta_{in}/\sqrt{2} + \sqrt{A^2\theta_{in}^2/2 + B_0}) \quad (6.16)$$

$$\sqrt{\tau_{ig}} = (-A\theta_{in}/\sqrt{2} + \sqrt{A^2\theta_{in}^2/2 + B_{ig}}) \quad (6.17)$$

$$B_0 = \tau_{in} + 2A\theta_{in}\sqrt{\tau_{in}}/\sqrt{2} = \theta_{in}; B_{ig} = B_0 + \theta_{in};$$

Численные расчеты показывают, что при разумных значениях параметров Pe и cg отличие $\xi_{exp}(G_g)$ от координаты резкого роста температуры при чисто кондуктивном подводе энергии $\xi_{exp}(G_g = 0) = \sqrt{2}$ не превышает нескольких процентов.

При выводе формул (6.16), (6.17) неявно предполагалось, что значение параметра β , входящего в выражение для скорости реакции W равно нулю, т.е. мы пренебрегли влиянием β через скорость реакции на характеристики зажигания. В [3] показано, что при воспламенении конденсированных веществ накаливаемой поверхностью зависимость характеристик зажигания от параметра β , входящего в W , слабая, и ее можно представить в следующем виде

$$\tau_0 = \tau_0(\beta = 0)(1 + 1.44\beta) \quad (6.18)$$

$$\tau_{ig} = \tau_{ig}(\beta = 0)(1 + 1.44\beta) \quad (6.19)$$

Считая, что и для нашей задачи выражения (6.18), (6.19) сохраняют свой вид, окончательно имеем

$$\sqrt{\tau_0} = (-A \theta_{in} / \sqrt{2} + \sqrt{A^2 \theta_{in}^2 / 2 + B_0}) \sqrt{(1 + 1.44 \beta)};$$

$$\sqrt{\tau_{ig}} = (-A \theta_{in} / \sqrt{2} + \sqrt{A^2 \theta_{in}^2 / 2 + B_{ig}}) \sqrt{(1 + 1.44 \beta)};$$

Точное аналитическое решение инертной задачи с такими начальными и граничными условиями, необходимое для расчета τ_{in} , сопряжено с непреодолимыми трудностями. Поэтому авторами статьи предлагается приближенный метод определения τ_{in} . Этот метод основан на гипотезе о том, что на интервале времени $0 < \tau < \tau_{in}$ переменный массовый расход $G_g(\tau)$ оказывает такое же воздействие на изменение профиля температур в пористом инертном теле, что и постоянный поток, имеющий значение G_{eq} , где G_{eq} – среднее значение расхода газа $G_g(\tau)$ на интервале времени $0 < \tau < \tau_{in}$. В связи с сильной зависимостью $G_g(\tau)$ от времени на интервале $0 < \tau < \tau_{in}$, будем усреднять $G_g(\tau)$ с использованием весовой функции, учитывающей особенности задачи. Время воздействия мгновенного значения расхода газа обратно пропорционально скорости его изменения $-dG_g/d\tau = \Pi$, что позволяет аналогично вычислениям, проведенным в § 5, в качестве весовой функции $F(\tau)$ использовать отношение

$$F(\tau) = \frac{K}{\Pi} = \frac{5K\tau^{3/2}(1 - \beta\theta_{in})}{\sqrt{Pe}}; \quad (6.20)$$

Где K – нормировочный множитель, вычисляемый из условий нормировки [40]

$$\int_0^{\tau_{in}} F(\tau) d\tau = 1; \quad (6.21)$$

Подставляя (6.20) в (6.21), для K имеем

$$K = \frac{\sqrt{Pe}}{2(1 - \beta\theta_{in})\tau_{in}^{5/2}};$$

Тогда среднее значение расхода газа вычисляется следующим образом

$$G_{eq} = \int_0^{\tau_{in}} G_g(\tau) F(\tau) d\tau = \frac{\sqrt{Pe}}{2(1 - \beta\theta_{in})\sqrt{\tau_{in}}} = 1.25 G_g(\tau_{in});$$

Для определения τ_{in} по G_{eq} имеем следующее выражение [48]

$$\frac{\theta_{in}}{\sqrt{\pi\tau_{in}}} \exp\left(-\frac{(c_g G_{eq})^2}{4} \tau_{in}\right) - \frac{\theta_{in}}{2} c_g G_{eq} \operatorname{erfc}\left(\frac{c_g G_{eq}}{2} \sqrt{\tau_{in}}\right) = \sqrt{2}; \quad (6.22)$$

которое является трансцендентным уравнением относительно τ_{in} , а

$$\operatorname{erfc}\omega = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\omega} e^{-x^2} dx; \text{ дополнительная функция ошибок.}$$

Удобнее для вычисления τ_{in} поступать следующим образом. Задаваться значениями G_{eq} , c_g , θ_{in} , и из (6.22) вычислить значение τ_{in} . Тогда соответствующие выбранному значению G_{eq} значения A и \sqrt{Pe} находятся из равенств

$$A = \frac{G_{eq} c_g \sqrt{\tau_{in}}}{1.25}; \quad \sqrt{Pe} = 2G_{eq} \sqrt{\tau_{in}} (1 - \beta \theta_{in});$$

Зная A и τ_{in} , рассчитываем B_0 и B_{ig} , а затем τ_0 и τ_{ig} .

Анализ выражений (6.16), (6.17), (6.22) показал следующее:

1. Безразмерные параметры c_g и Pe влияют на временные характеристики зажигания не по отдельности, а в виде произведения $c_g Pe$, входящего в параметр A .

2. С ростом параметра A происходит переход от кондуктивного к конвективному режиму зажигания, когда время установления нулевого градиента τ_0 вместе с τ_{in} , стремятся к нулю, а τ_{ig} — к 1 — величине адиабатического периода индукции при начальной температуре вещества $\tau_{in} = 0$ и $c_g \rho_g \ll 1$.

3. Влияние длины образца L на время задержки зажигания зависит от соотношения между L , $L_f(\tau_{ig})$ и типа граничного условия для уравнения фильтрации при $\xi = L$. Если $L > L_f(\tau_{ig})$ ($L_f(\tau_{ig}) = 1.62\sqrt{Pe\tau_{ig}}$) τ_{ig} не зависит от L . Если $\xi_{th} < L < L_f(\tau_{ig})$, τ_{ig} увеличивается с уменьшением L при непроходимом правом торце образца $\left. \frac{\partial P}{\partial \xi} \right|_{\xi=L} = 0$; и уменьшается, если на правом торце поддерживается постоянное давление $P(\xi = L) = P_{in}$.

4. С ростом параметра A выгорание не сказывается на временных характеристиках процесса даже при таких значениях параметра γ , когда имеют место вырожденные режимы зажигания ($\gamma > \tau_0^{-1}$), при кондуктивном подводе тепла [52].

5. При $Pe \rightarrow 0$ выражения (6.16), (6.17) дают правильный предельный переход к значениям τ_0 , τ_{ig} для кондуктивного режима зажигания [25].

$$\tau_0 = \frac{\theta_{in}^2}{2\pi} + \theta_{in}$$

$$\tau_{ig} = \frac{\theta_{in}^2}{2\pi} + 2\theta_{in}$$

6. Обнаружена аномальная зависимость τ_0 и τ_{ig} от параметра β : с увеличением β времена установления нулевого градиента и срыва теплового равновесия уменьшаются, а не увеличиваются, как это имело бы место при кондуктивном нагреве вещества.

Наряду с приближенным анализом проводилось численное решение исходной системы уравнений. Вычисления проводились по неявной разностной схеме с адаптирующейся к изменению решения пространственной сеткой и переменным шагом по времени. Численным счетом проверяли допущения, положенные в основу приближенного метода расчета временных характеристик зажигания, а также основные выводы приближенного анализа.

Прежде всего была установлена слабая зависимость массового расхода газа G_g ($\xi = 0, \tau$) и, соответственно, характеристик зажигания от начального давления газа при $P_{in} < 0.1$. Так при изменении P_{in} от 0.1 до 0.0001 G_g ($\xi = 0$) увеличивалось при различных Pe на величину не более 5%. Поэтому в дальнейших расчетах P_{in} принимали равным 0.01.

На Рис. 6.2 а, 6.2 б показана зависимость τ_0 и τ_{ig} от критерия Pe при различных θ_{in} , рассчитанная по формулам (6.16), (6.17), а также полученная в результате численного решения. Как видно из рисунка, имеется хорошее качественное совпадение между различными методами вычисления τ_0 и τ_{ig} во всей области изменения Pe для всех значений θ_{in} . Следует отметить, что формулы (6.16), (6.17) дают хорошее количественное совпадение с результатами численного счета даже при малых значениях Pe , когда фильтрацию нельзя считать изотермической. Как и следовало из формул, более резкое изменение τ_0 и τ_{ig} происходит при небольших значениях Pe . При $Pe \gg 1$ разность между τ_0 и τ_{ig} для различных значений θ_{in} уменьшается, что связано с определяющим вкладом конвективного потока тепла в прогрев вещества.

Расчеты по определению зависимостей τ_0 и τ_{ig} от Pe проводили в широком диапазоне изменения определяющих параметров $0 < Pe < 1000$, $\theta = 5, 10, 15$; $\beta = 0 \div 0,05$. Однако был выбран базовый вариант, для которого изменения профилей температур и давлений, а также всех основных характеристик процесса зажигания имеют типичный для данной задачи вид. Именно результатами расчетов на этом наборе исходных данных будет проиллюстрирована правильность основных допущений аналитического метода расчета характеристик зажигания. Вот параметры этого варианта:

$\theta_{in} = 10$; $\gamma = 0.01$, $\beta = 0.03$, $c_g = 0.05$, $Pe = 144$, $L = 120$, $P_{in} = 0.01$.

Возможность разбиения процесса зажигания на стадии можно проиллюстрировать с помощью рис. 6.3. На этом рисунке показано изменение во времени модуля потока тепла от нагревателя $|q_n = -d\theta/d\xi|_{\xi=0}$ количества тепла, выделяемого в результате химического превращения

$q_x = \int_0^\infty \exp(\theta / (1 + \beta\theta)) F(\eta) d\xi$, и суммы $q_s = q_x + q_n$, которая согласно ВТЗ при $\tau > \tau_{in}$ должна быть близка к величине теплового потока из зоны тепловыделения в ПВФГ $q_{st} = \sqrt{2}$. Там же приведены значения τ_{in} , τ_0 , τ_{ig} , вычисленные по формулам (6.16), (6.17), (6.22), а также $q_{st} = \sqrt{2}$. Как видно из рисунка, моменту времени τ_{in} соответствует приближенное выполнение равенства $q_x = q_n$. В численных расчетах именно момент выполнения равенства $q_x = q_n$ принимался за τ_{in} . По результатам счета физически обоснованным выглядит следующее разбиение процесса зажигания на стадии:

1 – инертный прогрев, когда основной вклад в нагрев вещества дает поток тепла от нагревателя $q_n > q_x$, а q_s , близко к потоку тепла от нагревателя при нагреве инертного тела (пунктирная линия на рис. 6.1).

2 – распространение тепловой волны $q_x > q_n$, $q_n > 0$. На этой стадии q_s меняется незначительно и близко к значению q_{st} . Изменение же q_n и q_x носит практически линейный характер, причем уменьшение q_n компенсируется ростом q_x , как это и следует из предложенной модели развития процесса.

3 – стадия создания условий для теплового взрыва ($q_s > q_{st}$; $q_n < 0$, $\theta_{max} > 0$), который заканчивается резким взрывным ростом температуры в момент $\tau = \tau_{ig}$. Как будет показано ниже, скорость тепловой волны даже на этом этапе остается близкой к ω_f .

Для проверки предположения, о том, что скорость переноса прогретого слоя при $\tau > \tau_{in}$ близка к ω_f , в численном эксперименте определялось значе-

ние скорости движения температурного фронта ω_f (рис. 6.4). Значение ω_f определялось двумя способами:

1. По скорости изменения запаса тепла Q_i

$$\omega_f = \frac{\partial Q_i}{\partial t} / \theta_{in}; \quad Q_i = \int_0^{\infty} (\theta + \theta_{in}) d\xi;$$

под температурной кривой, описываемой следующим уравнением:
 $\theta = 0$ при $\theta > 0$, $\theta = \theta$ при $\theta < 0$.

Такая аппроксимация реального профиля позволяет разделить тепло, выделяющееся в результате реакции, на две составляющих. Одна обеспечивает распространение тепловой волны вглубь вещества, а вторая расходуется на нагрев вещества выше температуры зажигания ($\theta > 0$) и до момента $\tau = \tau_{ig}$ в соответствии с допущениями ВТЗ не влияет на скорость теплового фронта.

2. По скорости движения точки ω_{f2} с температурой $\theta = 0.5 \cdot \theta_{in}$. Такой способ определения скорости горения был использован при численном исследовании распространения пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре [26]. Однако более удобно в численном эксперименте следить за изменением разницы $\omega_f - c_g G_g(\tau, \xi=0) = \omega_{con}$, которая в соответствии с (6.12) при $\tau > \tau_{in}$ должна оставаться постоянной и равняться величине $\sqrt{2} / \theta_{in}$ – скорости горения при $c_g G_g = 0$ (рис. 6.4 кривые 3,4).

Как видно из рисунка, скорость нагрева образца близка к той, которую обеспечивала бы волна превращения со скоростью ω_f . Отклонение разности $(\omega_{f1} - c_g G_g) = \omega_{con1}$ от скорости распространения волны горения с чисто кондуктивным переносом тепла при $\tau_{in} < \tau < \tau_{ig}$ не превышает 20%. Заметный рост скорости происходит только на завершающем этапе процесса зажигания, когда $\theta_{max} > 1$. Таким образом, численные расчеты подтверждают правильность основного допущения теории – скорость тепловой волны при $\tau > \tau_{ig}$ близка к ω_f (рис. 6.4).

Значение скорости ω_{f2} , определенное вторым способом, меньше, что связано с отличием профиля, сформировавшегося к моменту τ_0 , от того, который был заложен при вычислении ω_f . Это отличие является результатом уменьшения времени установления нулевого градиента при росте Pe .

В соответствии с теорией полагается, что при $\tau < \tau_{in}$ прогрев происходит по закону инертного тела. Ошибка в определении τ_0 и τ_{ig} , связанная с этим предположением, проверялась численными расчетами системы уравнений (6.1) – (6.7) с различным временем включения химического источника тепла τ_{on} :

$$W = 0 \text{ при } \tau < \tau_{on}, \quad W = \exp(\theta/(1+\beta\theta)) F(\eta) \text{ при } \tau > \tau_{on}$$

Результаты расчетов показаны на рис. 6.5. Как видно из рисунка, при $\tau_{on} < \tau_{in}$ характеристики зажигания τ и τ_{ig} практически не зависят от времени включения источника. Этот факт позволяет использовать в качестве начального условия при численном определении характеристик зажигания профиль температур, полученный из решения инертной задачи при $\tau < \tau_{in}$.

Также численным счетом проверялись допущения, принятые при вычислениях массового расхода газа $G_g(\tau)$, подставляемого в формулу (6.12):

1. О применимости теории изотермической фильтрации для расчета массового расхода газа.

2. О постоянстве G_g на участке $0 < \xi < \xi_{th}$
3. О зависимости массового расхода газа от произведения $\beta\theta_{in}$ (формула (6.14)).

Особенно наглядно соотношение между величиной L_f и ξ_{th} иллюстрирует зависимость $\rho_g(\xi)$ в различные моменты времени (рис. 6.5). На этой зависимости имеется максимум плотности, соответствующий $\theta \approx \theta_{in}$ и возникающий из-за увеличения плотности при охлаждении газа. Поэтому координата максимума плотности дает верхнюю оценку для ξ_{th} . Точки излома на профиле $\rho_g(\xi)$ характеризуют длину зоны фильтрации. Как видно из рисунка, при $\tau > \tau_0$ на зависимости $\rho_g(\xi)$ появляется минимум, что связано с возникновением максимума температур.

На рис. 6.6 показано изменение массового расхода газа $G_g(\xi, \tau)$ по длине образца в различные моменты времени. Как видно из рисунка, на участке, охваченном тепловым воздействием (крестики на зависимостях $G_g(\xi)$, соответствуют координатам максимума на $\rho_g(\xi)$ в те же моменты времени), изменение $G_g(\xi)$ мало и с достаточно высокой точностью выполняется допущение, принятое при выводе формул (6.16), (6.17) о том, что поток, проходящий через тепловой фронт, равен его величине на границе газ – пористое тело

$$G_g(\tau, 0 < \xi < \xi_{th}) = G_g(\tau, \xi = 0)$$

Для проверки допущения о применимости теории изотермической фильтрации для расчета массового расхода газа $G_g(\tau, \xi = 0) = \frac{\sqrt{Pe}}{1.62\sqrt{\tau(1 - \beta\theta_{in})}}$, вычисляли зависимость массы газа в образце от времени $M(\tau)$, которая при $P_{in} \ll 1$, связана с $G_g(\tau, \xi = 0)$ следующим соотношением

$$M(\tau) = \int_0^\tau G(\tau, \xi = 0) d\tau = \frac{0.81\sqrt{Pe}\tau}{(1 - \beta\theta_{in})}.$$

На рис. 6.7 сплошными линиями показаны вычисленные зависимости $M(\tau)$ от $\sqrt{\tau}$ при различных значениях параметра β . Там же пунктирными линиями нанесены зависимости $M(\tau)$ от $\sqrt{\tau}$ вычисленные по формуле (6.13). Как видно из рисунка, имеется не только качественное, но и хорошее количественное совпадение (~10%) между теоретическими и рассчитанными кривыми.

Остановимся более подробно на анализе причин аномальной зависимости временных характеристик зажигания от параметра $\beta = RT_{ig}/E$. Как следует из выводов приближенного анализа, а также результатов численных расчетов, имеет место сильная зависимость τ_0, τ_{ig} от параметра β . Причем τ_0, τ_{ig} не возрастают при увеличении параметра β , как это имеет место при зажигании конденсированных веществ накаливаемой поверхностью, а уменьшаются. Причиной таких результатов является рост массового расхода газа G_g и, соответственно, конвективного потока тепла с $G_g\theta_{in}$, идущего на нагрев пористого тела, при фиксированном значении безразмерного перепада температур θ_{in} и увеличении β .

Физической причиной появления зависимости временных характеристик зажигания от параметра $\beta = RT_{ig}/E$. В этот масштаб вошла температура

зажигания, хотя основная масса газа находится при начальной температуре образца. Поэтому в выражениях для определения массового расхода газа, фильтрующегося в образец, в знаменателе появляется множитель

$1 - \beta\theta_{in}$, который при подстановке в него выражений для β и θ_{in} превращается в отношение $\rho_g(T_{ig})/\rho_g(T_{in})$. Чтобы избавиться от сильной зависимости величины G_g (и, соответственно, τ_0 и τ_{ig}) от параметра β , предлагается выбирать τ_{ig} с учетом обнаруженных особенностей процесса фильтрации: $\rho_{ig} = \rho_{in} m / RT_{in}$. Тогда уравнение состояния в безразмерных переменных принимает вид:

$$P = \rho_g (1 + \beta\theta)/(1 - \beta\theta_{in}) \quad (6.23)$$

Подстановка нового выражения для ρ_g в (6.13), (6.14) показывает, что в этом случае $G_g(\tau)$ и $M(\tau)$ не зависят от $\beta\theta_{in}$:

$$G_g(\tau, \xi)_{\xi=0} = 0.4 (Pe/\tau)^{1/2}, \quad M(\tau) = 0.81 (Pe\tau)^{1/2}$$

Соответственно для A и, следовательно, для τ_0 и τ_{ig} исчезает зависимость от $1 - \beta\theta_{in}$. При этой замене масштаба времени τ_0 и τ_{ig} можно рассчитывать по формулам (6.16), (6.17) с $\beta = 0$.

Расчет τ_0 и τ_{ig} с учетом уравнения (6.23) показал, что, как и в классической теории зажигания [3], длительность стадии зажигания возрастает с увеличением β . Расчеты в диапазоне $0 < Pe < 1000$, $\theta_{in} = 5, 10, 15$ позволили установить, что при $\beta\theta_{in} < 0.5$ для определения зависимости времен τ_0 и τ_{ig} от параметра β можно пользоваться формулами (6.18), (6.19) с точностью 5%. При увеличении значения $\beta\theta_{in}$ до 0.8 ошибка возрастает до 10%.

Суммируем коротко результаты, полученные в этом параграфе.

1. Разработан аналитический метод расчета временных характеристик зажигания пористого вещества потоком фильтрующегося газа.

2. Численными расчетами показана правильность основных допущений волновой теории зажигания в условиях нестационарной спутной фильтрации газа.

3. Обнаружена аномальная зависимость временных характеристик зажигания от параметра β .

4. Для процесса зажигания показана применимость уравнений изотермической фильтрации для расчета массового расхода газа в образец.

5. Получено выражение для вычисления скорости промежуточной волны фильтрационного горения при переменном расходе газа при спутной фильтрации.

6. Установлено, что скорость нагрева вещества в процессе зажигания при $\tau > \tau_{in}$ близка к скорости нагрева этого вещества волной горения с максимальной температурой, равной температуре зажигания.

Рисунки к § 6

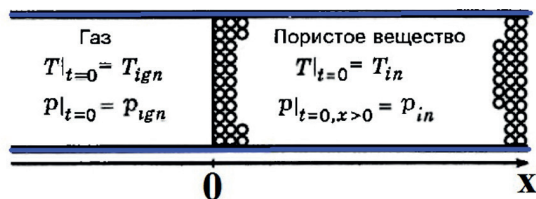


Рис. 6.1. Модель процесса. $T_{ig} > T_{in}$, $P_{ig}^* > P_{in}^*$.

$$X < 0; \frac{\partial P^*}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial P^*}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

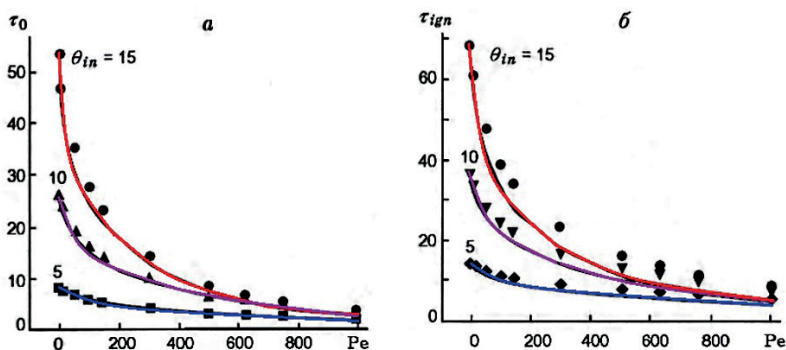


Рис. 6.2. Зависимость времени установления нулевого градиента τ_0 (а) и времени зажигания τ_{ig} (б) от параметра Pe

1 – $\theta_{in} = 15$, 2 – $\theta_{in} = 10$, 3 – $\theta_{in} = 5$. при $\beta = 0.03$, $c_g = 0.05$, $\gamma = 0.01$, $L = 120$.

Сплошные линии – результаты приближенного анализа, точки – численный счет.

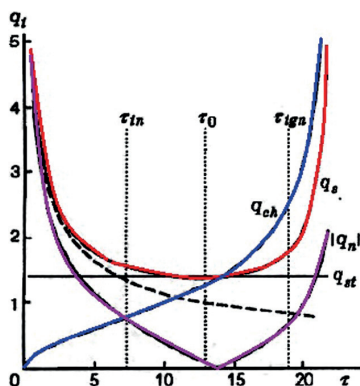


Рис. 6.3. Изменение во времени величин $|q_n| = |-d\theta/d\xi|_{\xi=0}$

$$q_x = \int_0^\infty \exp(\theta / (1 + \beta\theta)) d\xi \quad (2), \quad q_s = q_x + q_n \quad (3), \quad q_{st} = \sqrt{2} \quad (4).$$

Пунктирная линия – q_n при нагреве инертного тела.

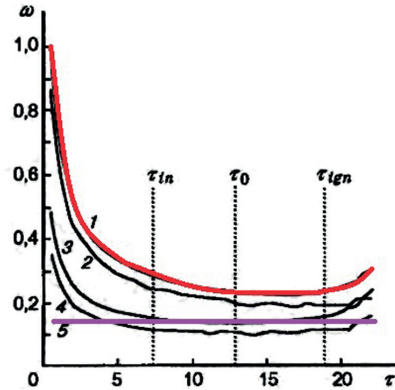


Рис. 6.4. Изменение во времени скорости тепловой волны, вычисленной различными способами: 1 – ω_{Π} , 2 – $\omega_{\Gamma 2}$, 3 – $\omega_{\text{con}1}$, 4 – $\omega_{\text{con}2}$, 5 – $\omega_{\text{con}} = \sqrt{2/\theta_{\text{in}}}$, $\theta_{\text{in}} = 10$, $\beta = 0.03$, $c_g = 0.05$, $\gamma = 0.01$, $L = 120$, $Pe = 144$.

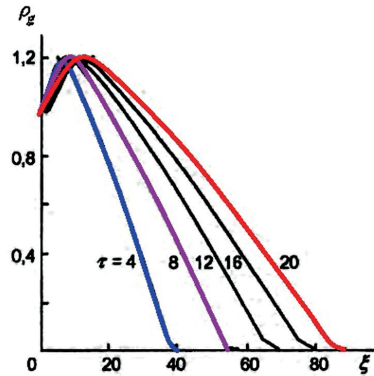


Рис. 6.5. Распределение плотности газа в пористом веществе в различные моменты времени τ . 1 – $\tau = 4$, 2 – $\tau = 8$, 3 – $\tau = 12$, 4 – $\tau = 16$, 5 – $\tau = 20$. x – координата максимума плотности.

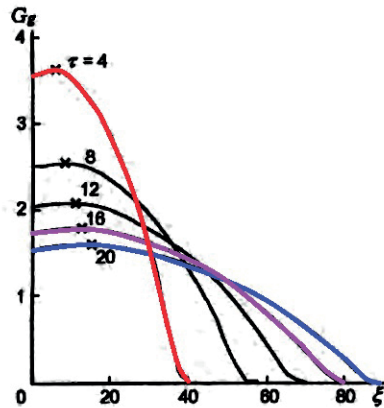


Рис. 6.6. Зависимость массового расхода газа от ξ в различные моменты времени. 1 – $\tau = 4$, 2 – $\tau = 8$, 3 – $\tau = 12$, 4 – $\tau = 16$, 5 – $\tau = 20$. Крестиками помечена длина зоны прогрева.

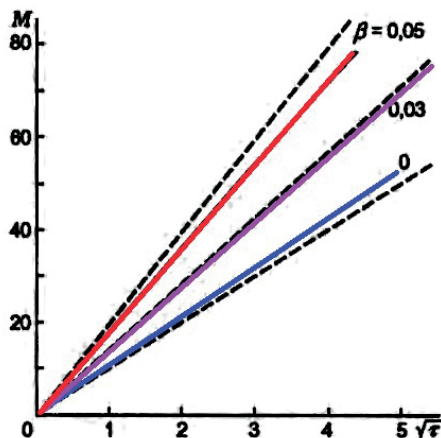


Рис. 6.7. Зависимость массы газа в образце от $\sqrt{\tau}$ при различных значениях параметра β . 1 – $\beta = 0$, 2 – $\beta = 0.03$, 3 – $\beta = 0.05$. Сплошные линии – приближенный анализ, пунктир – численный счет. $\theta_{in} = 10$, $c_g = 0.05$, $\gamma = 0.01$, $L = 120$, $Pe = 144$.

В связи с проблемой получения тугоплавких соединений в волне горения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [53], а также для определения характеристик зажигания конденсированных систем с многостадийным превращением в следующем параграфе рассмотрим закономерности распространения волн горения в конденсированной среде, когда температура горения T_g заранее известна и не совпадает с адиабатической температурой горения T_{ad} исходных компонентов. По классификации волн горения [53] – это элементарная модель горения 2-го рода, для которой скорость горения определяется неполным превращением вещества в зоне реакции. Неполнота превращения связана с некоторыми физико-химическими процессами (например, плавление, диссоциация), резко уменьшающими скорость тепловыделения и препятствующими поступлению тепла от более высокотемпературных зон.

§ 7. Распространение волны горения второго рода при протекании двух экзотермических последовательных реакций

Характеристики волн горения 2-го рода необходимы также для расчетов параметров зажигания. Это следует из результатов работы [1], см. § 1, где предложен волновой механизм образования квазистационарной зоны химической реакции при зажигании конденсированного вещества накаливаемой поверхностью.

В настоящем параграфе рассмотрена одномерная задача о распространении волны горения 2-го рода по нелетучему взрывчатому веществу, способному к двухстадийному последовательному превращению $A \rightarrow B \rightarrow C$. В ходе реакции образуются только конденсированные продукты. Для упрощения выкладок и наглядности физического результата пренебрежем зависимостью скоростей реакции W от глубины превращения η , положим, что обе реакции нулевого порядка. Система уравнений, описывающая процесс с соответствующими условиями, имеет вид

$$u \partial T / \partial x = \partial^2 T / \partial x^2 + Q_1 / c_p W_1(T) + Q_2 / c_p W_2(T) \quad (7.1)$$

$$u \frac{d\eta_a}{dx} = W_1(T), \quad (7.2)$$

$$u \frac{d}{dx}(\eta_a - \eta_c) = W_1(T) - W_2(T), \quad (7.3)$$

$$u \frac{d\eta_c}{dx} = W_2(T). \quad (7.4)$$

Граничные условия:

$$x = -\infty: T = T_n, dT/dx = 0, dT/dx = 0, \eta_a = \eta_c = 0,$$

$$x = +\infty: T = T_3, dT/dx = 0, \eta_a = \eta_1, \eta_c = \eta_2.$$

Здесь T – температура; x – координата; $W_i(T) = k_{i0} \exp(-E_i/RT)$ – скорость i -й химической реакции; Q_i , k_{i0} , и E_i – тепловой эффект, предэкспоненциальный множитель и энергия активации i -й реакции; u – линейная скорость распространения волны; η_a и η_c – глубины превращения по реакциям 1 и 2; T_n – начальная температура исходного вещества; T_3 – температура горения; η_1 и η_2 – конечные глубины превращения при T_3 ; c_p и κ – теплоемкость и коэффициент температуропроводности среды; R – универсальная газовая постоянная; индексы 1 и 2 относятся к реакциям 1 и 2 соответственно.

В работах [54, 55] подробно рассмотрена задача о распространении стационарной волны горения с адиабатической температурой горения ($T_3 = T_\Gamma = T_n + (Q_1 + Q_2)/c_p$ и $\eta_1 = \eta_2 = 1$) при последовательном превращении исходного вещества. Установлено, что распространение волны горения

может реализоваться в трех режимах: отрыв, управление и слияние. Сформулирован принцип средних, с помощью которого отбираются уравнения для вычисления скорости распространения волны химического превращения [54].

Основное отличие данной работы от [54, 55] состоит в том, что здесь возможно неполное превращение по реакциям 1 и 2 (в состав продукта могут входить сразу все три вещества). Температура горения – параметр независимый, а степени выгорания исходного вещества и промежуточного продукта находятся из решения задачи. Это приводит к тому, что результаты [54, 55] нельзя непосредственно применить к волнам горения 2 – го рода, а их исследование представляет самостоятельную задачу.

Проинтегрируем исходную систему (7.1) – (7.4) по всему пространству от $-\infty$ до $+\infty$ и определим связь между конечными глубинами превращения η_1 и η_2 и температурой T_3 :

$$T_3 = T_n + (Q_1/c_p) \eta_1 + (Q_2/c_p) \eta_2$$

Видно, что одна и та же величина T_3 может отвечать бесчисленному множеству η_1 и η_2 , т. е. нет однозначной связи между T_3 и η_1, η_2 , как это имело место в случае одной реакции. Конкретные значения η_1 и η_2 можно определить только из решения системы (7.1) – (7.4).

Для удобства анализа исходных уравнений разобьем весь температурный интервал на низкотемпературную ($T_3 < T_1$) и высокотемпературную ($T_1 < T_3 < T_p$) области.

Низкотемпературная область ($T_3 < T_1 = T_n + Q_1/c_p$). Для таких значений T_3 невозможно полное выгорание вещества. С другой стороны, T_3 может поддерживаться теплом только реакции 1 или сразу двумя в зависимости от параметров задачи. Невозможность полного превращения исходного вещества накладывают ограничения на структуру тепловой волны – зоны химических реакций не могут разделиться в пространстве, т. е. вторая реакция может протекать только там, где идет первая.

Рассмотрим только тот случай, когда энергия активации химической реакции много больше тепловой энергии молекул ($E/RT \gg 1$); функция $\exp(-E/RT)$ заметно отлична от нуля лишь в узкой области вблизи максимальной температуры. Это позволит при решении системы (7.1) – (7.4) пользоваться методом Зельдовича – Франк-Каменецкого [56]. В соответствии с этим в зоне инертного прогрева пренебрегаем химическим источником, а в зоне тепловыделения – конвективным членом $u \frac{dT}{dx}$.

С учетом сказанного выше нетрудно вычислить поток тепла q_n из зоны тепловыделения, где протекают сразу обе реакции ($A \rightarrow B \rightarrow C$):

$$q_n^2 = \frac{2Q_1RT_3^2W_1(T_3)}{c_pE_1} \left[1 + \phi \frac{Q_2W_2(T_3)}{Q_1W(T_3)_1} \right] (c_p\rho)^2$$

Скорость распространения волны химического превращения определяется из выражения

$$u_n = q_n / [c_p\rho(T_3 - T_n)],$$

где

$$\varphi = E_1/E_2, \text{ если } E_1 < E_2,$$

$$\varphi = 1, \text{ если } E_1 > E_2.$$

Такой вид функции φ отражает специфику последовательных реакций, т.е. ширина зоны реакции 2 не может быть шире зоны тепловыделения реакции 1.

Введем понятие ширины зоны химической реакции x_{Π} . Для этого аппроксимируем каждый химический источник тепла эквивалентными по площади прямоугольниками, высоту которых выберем равной максимальному значению каждого источника тепловыделения при T_3 [57]. Учитывая также, что химическая реакция сосредоточена в одном температурном интервале RT_3^2/E_1 вблизи максимальной температуры, можно определить отношение ширин зон тепловыделения

$$x_1/x_2 = \sqrt{\varphi}. \quad (7.5)$$

Тогда размер эффективной зоны тепловыделения x_{Π} определяется равенством

$$x_{\Pi}^2 = \frac{2 c_p R T_3^2 \{1 + \varphi Q_2 W_2(T_3)/[Q_1 W_1(T_3)]\}}{Q_1 E_1 W_1(T_3) \{1 + \sqrt{\varphi} Q_2 W_2(T_3)/[Q_1 W_1(T_3)]\}^2} \quad (7.6)$$

Аналогичные преобразования сделаем в уравнениях преобразования массы. Проинтегрируем (7.2) и (7.4) по зоне тепловыделения и разделим друг на друга. Получим связь между глубинами превращения

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \sqrt{\varphi} \frac{W_2(T_3)}{W_1(T_3)}.$$

Подставив (7.6) в (7.5), определим степень выгорания исходного компонента

$$\eta_1 = \frac{c_p (T_3 - T_H)}{Q_1 \{1 + \sqrt{\varphi} Q_2 W_2(T_3)/[Q_1 W_1(T_3)]\}}.$$

Таким образом, величины u_{Π} , q_{Π} и x_{Π} зависят от кинетики и теплового эффекта обеих реакций. Такая волна не может быть описана ни одним из известных режимов отрыва, управления и слияния [54]. Назовем этот режим протекания процесса переходным.

Нетрудно показать, что имеют место два предельных случая в зависимости от скоростей тепловыделения реакций 1 и 2 при заданной T_3 .

Пусть T_3 такое, что $W_2(T_3) \gg W_1(T_3)$ (компонент В расходуется сразу после своего появления). Тогда распространение тепловой волны реализуется в режиме слияния. Параметры волны зависят от кинетики реакции 1 и суммарного теплового эффекта обеих реакций.

$$q_c^2 = \frac{2\alpha(Q_1 + Q_2)RT_3^2 W_1(T_3)(c_p \rho)^2}{c_p E_1},$$

$$u_c = \frac{q_c}{c_p \rho (T_3 - T_n)}, \quad x_c^2 = \frac{2\alpha c_p R T_3^2}{(Q_1 + Q_2) E_1 W_1(T_3)},$$

$$\eta_1 = \eta_2 = \frac{c_p (T_3 - T_n)}{Q_1 + Q_2}.$$

Переход от режима слияния в переходной режим или наоборот имеет четкую границу. Определим температуру $T_{\text{сп}}$, разделяющую режимы, из условия $W_1(T_3) = \varphi W_2(T_3)$:

$$\lg(\varphi k_{20}/k_{10}) - (E_2 - E_1)/(2.3RT_{\text{сп}}) \quad (7.7)$$

Теперь предположим, что $W_1(T_3) \gg W_2(T_3)$. Тепловыделения от реакции 2 практически не влияют на процесс. Тогда параметры волны зависят от кинетики и теплового эффекта реакции 1. Распространение волны химического превращения реализуется в режиме отрыва.

$$q_{\text{по}}^2 = \frac{2\alpha Q_1 R T_3^2 W_1(T_3) (c_p \rho)^2}{c_p E_1},$$

$$u_{\text{по}} = \frac{q_{\text{по}}}{c_p \rho (T_3 - T_n)}, \quad x_{\text{по}} = \frac{2\alpha c_p R T_3^2}{Q_1 E_1 W_1(T_3)},$$

$$\eta_1 = \frac{c_p (T_3 - T_n)}{Q_1}, \quad \eta_2 \approx 0.$$

В низкотемпературной области ($T_3 < T_1$) режим отрыва имеет принципиальное отличие от такового, рассмотренного в [54], где зоны тепловыделения обеих реакций разнесены в пространстве и между ними нет теплового взаимодействия. В нашем случае обе реакции идут в общей зоне тепловыделения, только вклад тепла второй реакции настолько мал, что это никак не сказывается на скорости распространения волны химического превращения. Чтобы отличить такую особенность, назовем этот режим псевдоотрывом.

Для всех возможных значений параметров $u_n > u_{\text{по}}$. Чем меньше вклад тепла от второй реакции, тем ближе значения u_n к $u_{\text{по}}$. Будем считать, что когда вклад тепла второй реакции будет составлять меньше 1% от общего тепловыделения, то процесс распространения тепловой волны будет происходить в режиме псевдоотрыва. Температуру $T_{\text{пн}}$, разделяющие режимы, определим из соотношения

$$\lg(k_{20}/k_{10}) = \lg[0.01 Q_1/(\varphi Q_2)] + (E_2 - E_1)/(2.3RT_{\text{пн}}) \quad (7.8)$$

Таким образом, в низкотемпературной области $T_3 < T_1$ процесс распространения волны химического превращения может протекать только в трех режимах (псевдоотрыв, слияние и переходной). Структура волны во всех режимах одинакова и имеет одну зону тепловыделения.

Высокотемпературная область 2 ($T_1 < T_3 < T_2$). В отличие от низкотемпературной области, здесь тепла только реакции 1 уже не хватает, и для под-

держания T_3 необходимо совместное выгорание исходного вещества и промежуточного продукта. При определенных значениях параметров возможно полное выгорание исходного вещества, а это дает возможность для существования режима управления. Структура тепловой волны имеет две зоны тепловыделения, разнесенные в пространстве и взаимодействующие между собой. В режиме управления параметры волны горения определяются кинетикой и тепловым эффектом реакции 2:

$$q_y^2 = \frac{2\alpha(Q_2)RT_3^2W_2(T_3)(c_p\rho)^2}{c_pE_2},$$

$$u_y = \frac{q_y}{c_p\rho(T_3 - T_1)}, \quad x_y^2 = \frac{2\alpha c_p RT_3^2}{Q_2 E_2 W_2(T_3)},$$

$$\eta_1 = 1, \quad \eta_2 = \frac{c_p(T_3 - T_1)}{Q_2}.$$

Если при изменении параметров процесса расстояние между зонами реакций станет таким, что теплового взаимодействия между ними практически не будет, то распространение волны горения описывается режимом отрыва:

$$q_0^2 = \frac{2\alpha Q_1 RT_1^2 W_1(T_1)(c_p\rho)^2}{c_pE_1},$$

$$u_0 = \frac{q_0}{c_p\rho(T_1 - T_n)}, \quad x_0^2 = \frac{2\alpha c_p RT_1^2}{Q_1 E_1 W_1(T_1)},$$

$$\eta_1 = 1, \quad \eta_2 = \frac{c_p(T_1 - T_n)}{Q_2}.$$

Температуру T_{yo} , соответствующую переходу из режима отрыва в режим управления, вычислим из условия $u_0 = u_y$, тогда

$$\lg(k_{20}/k_{10}) - \lg(Q_1 E_2 / Q_2 E_1 (T_1/T_{yo})^2 (T_{yo} - T_1)^2 / (T_1 - T_H)^2) - E_1 / (2.3RT_{cn}) + E_2 / (2.3RT_{cn}) \quad (7.9)$$

Аналогичным образом можно подобрать параметры процесса так, что расстояние между зонами тепловыделения будут равняться нулю.

Анализ показывает, что между режимами слияния (определяется кинетикой 1 реакции) и управления (определяется кинетикой реакции 2) должен быть режим, зависящий от кинетики сразу обеих реакций. Это есть ранее введенный переходной режим протекания процесса. Температура T_{yn} , при которой осуществляется переход из режима управления в переходной, вычислим из условия $u_n = u_y$:

$$\lg(k_{20}/k_{10}) - \lg(Q_1/Q_2 (E_1/E_2 (T_{yn} - T_H)^2 / (T_{yn} - T_1)^2 - \varphi) + (E_2 - E_1) / (2.3RT_{yn})) \quad (7.10)$$

Таким образом, в высокотемпературной области распространения волны может протекать в режимах отрыва, управления, переходном и слияния. Возможны две структуры волны: с одной зоной и с двумя.

Как отмечалось выше, знание параметров волны горения 2 рода имеет решающее значение для вычисления основных характеристик процесса зажигания при граничных условиях 1-го рода [2]. Поэтому проиллюстрируем наиболее характерные переходы из режима в режим в зависимости от значения T_3 . Для удобства введем безразмерные величины:

$$\theta_n = \frac{E_1(T_n - T_3)}{RT_3^2}, \quad \omega_i = \frac{x_p}{\alpha} u_i, \quad x_p^2 = \frac{c_p \alpha RT_3^2}{Q_1 E_1 W_1(T_3)}, \quad \beta = \frac{RT_3}{E_1},$$

$$P = \frac{Q_2}{Q_1}, \quad L = \frac{E_2}{E_1}, \quad K = \frac{W_2(T_3)}{W_1(T_3)}, \quad \gamma = \frac{c_p RT_3^2}{Q_1 E_1}, \quad \theta_1 = \frac{E_1(T_1 - T_3)}{RT_3^2}.$$

Тогда выражения для скоростей распространения волны в режимах псевдоотрыва, переходном, слияния, управления и отрыва соответственно примут вид:

$$\omega_{\text{по}} = \sqrt{2/|\theta_n|} \quad (7.11)$$

$$\omega_{\text{по}} = \sqrt{2(1 + \varphi/PK)/|\theta_n|} \quad (7.12)$$

$$\omega_c = \sqrt{2(1 + P)/|\theta_n|} \quad (7.13)$$

$$\omega_{\text{по}} = \sqrt{2PK/L/|\theta_1|} \quad (7.14)$$

$$\omega_o = \sqrt{2(1 + \beta\theta_1)/(\theta_1 - \theta_n)} \exp(\theta_1/2(1 + \beta\theta_1)) \quad (7.15)$$

Анализ удобно проводить при помощи фазовой диаграммы режимов горения, представленной на рис. 7.1 а, б. Видно, что существуют области $I-V$, где реализуется определенный режим протекания процесса распространения тепловой волны. Варьирование тепловыми эффектами и энергиями активаций химических реакций не приводит к качественному изменению местоположения областей, а только количественно влияет на их размеры. Если во всем диапазоне изменения температур параметр K остается много больше единицы $K - 1 > 0$, то реализуется только режим слияния; при $K - 1 < 0$ режим отрыва ($T_3 > T_1$) и псевдоотрыва ($T_3 < T_1$). Наибольший интерес представляет случай, когда при изменении температуры горения неравенство меняет свой знак. Тогда возможны переходы из одного режима горения в другой. Это означает, что кривые скоростей реакций при изменении T_3 пересекаются. Направление переходов с ростом температуры горения однозначно определяются соотношением энергий активаций первой и второй реакций. При $E_2 > E_1$ с ростом T_3 параметр K увеличивается ($\frac{\partial K}{\partial T_3} > 0$). Поэтому необходимым и достаточным условием для смены режимов является выполнение следующих неравенств:

$$T = T_*: W_1(T_*) > W_2(T_*),$$

$$T = T_r: W_1(T_r) < W_2(T_r),$$

Где T_* – минимальная температура, при которой возможна стационарная волна горения [58].

На рис. 7.2 а сплошной линией показано изменение фронта для параметров процесса, отвечающих сечению а на рис. 7.1 а.

Здесь реализуется переход: псевдоотрыв ($\omega = \omega_{\text{по}}$) \rightarrow переходный ($\omega = \omega_{\text{п}}$) \rightarrow слияние ($\omega = \omega_{\text{с}}$). Штриховыми линиями показаны пять возможных скоростей волны, вычисленных по формулам (7.11) – (7.15). Здесь же приведено изменение глубины превращения по каждой из реакций. Следует отметить, что значение η_1 имеет максимум. Это связано с тем, что при повышении T_3 все большее влияние оказывает вторая реакция. Далее глубины превращения выравниваются вплоть до $T_{\text{г}}$.

На рис. 7.2 б для процесса, отвечающих сечению б на рис. 7.1 а построены зависимости $\omega(T_3)$ и $\eta_1(T_3)$, $\eta_2(T_3)$ (сплошная линия). В данном случае имеет место переход: псевдоотрыв ($\omega = \omega_{\text{по}}$) \rightarrow переходный ($\omega = \omega_{\text{п}}$) \rightarrow управление ($\omega = \omega_{\text{у}}$). Зависимость скорости фронта от температуры и в безразмерных переменных носит немонотонный характер. Во всем диапазоне температур $\eta_1 > \eta_2$ и только при $T_{\text{г}}$ наступает полное выгорание исходного вещества и промежуточного продукта, $\eta_1 = \eta_2 = 1$.

При $E_2 < E_1$ с ростом T_3 параметр K уменьшается ($\frac{\partial K}{\partial T_3} < 0$), поэтому необходимым и достаточным условием для смены режимов является выполнение следующих условий:

$$T = T_*: W_1(T_*) < W_2(T_*),$$

$$T = T_{\text{г}}: W_1(T_{\text{г}}) > W_2(T_{\text{г}}).$$

Изменение скорости распространения тепловой волны и глубин превращения η_1 и η_2 с увеличением T_3 для параметров процесса, отвечающих сечению с на рис. 7.1 б изображены на рис. 7.2 в сплошной линией. В данном случае реализуется следующая последовательность переходов: слияние ($\omega = \omega_{\text{с}}$) \rightarrow переходный ($\omega = \omega_{\text{п}}$) \rightarrow управление ($\omega = \omega_{\text{у}}$). Следует отметить немонотонный характер изменения скорости фронта при изменении T_3 . Глубины превращения вначале равны между собой (но меньше 1), а затем $\eta_1 > \eta_2$ и только при $T_3 = T_{\text{г}}$ $\eta_1 = \eta_2$.

Все полученные выше результаты можно обобщить в принцип средних для волны горения 2-го рода при протекании двух последовательных реакций. При $T_3 < T_1$ вычисляются скорости в режимах псевдоотрыв, переходной и слияние по (7.11) – (7.13). Реализуется средняя скорость из трех скоростей. При $T_3 > T_1$ вычисляются скорости в режимах отрыв, управление, переходной и слияние по (7.12) – (7.15). Реализуется средняя скорость из трех меньших скоростей.

Параллельно с приближенным решением задачи велось численное интегрирование нестационарной системы уравнений. Интегрирование проводилось на неравномерной пространственной сетке по неявной схеме на четырехточечном Т-образном шаблоне методом прогонки. Счет велся методом «установления» [22], т. е. до полного формирования стационарного фронта. Результаты численных расчетов представлены на рис. 7.2 в точками. Видно полное качественное и хорошее количественное соответствие между чис-

ленным счетом и приближенным решением задачи. Следует отметить, что имеет место совпадение не только по скоростям горения и глубинам превращения (погрешность $\sim 7\%$), но и по внутренней структуре волны горения. При $T_3 < T_1$ независимо от параметров химическое превращение идет в единой зоне тепловыделения.

Рисунки к § 7

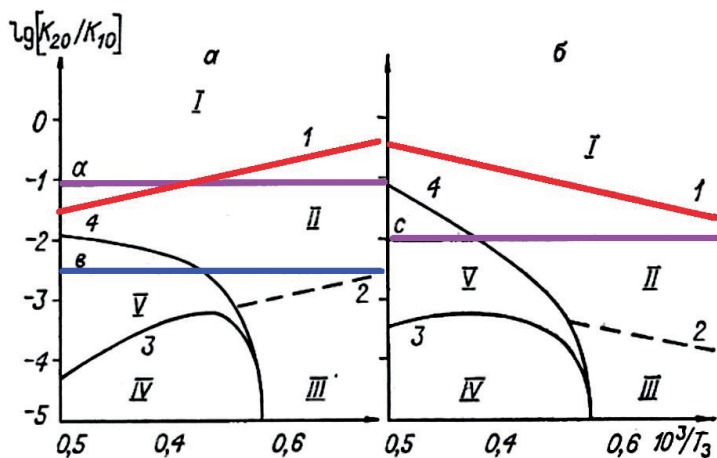


Рис. 7.1. Фазовые диаграммы режимов горения; $T_r = 4800$ К, $T_1 = 1800$ К, $P = 2$.
а) $E_2 - E_1 = 10$ ккал/моль, $L = 1.333$; б) $E_2 - E_1 = -10$ ккал/моль, $L = 0.666$;
сечения: а - $\lg(k_{20}/k_{10}) = 1$; б - $\lg(k_{20}/k_{10}) = -0.5$; в - $\lg(k_{20}/k_{10}) = -2$.
1-4 - границы между режимами, вычисленные по (7.7) - (7.10); I-V - области режимов слияния, переходного, псевдоотрыва, отрыва, управления соответственно.

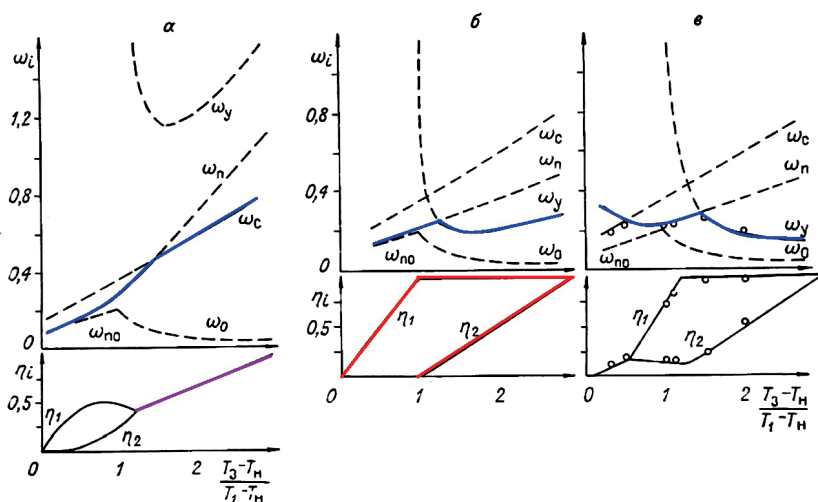


Рис. 7.2. Зависимость ω_i от T_3 .

Осуществленное в §§ 1–7 рассмотрение волновых режимов горения даст неполную картину, если не уделить определенное внимание проведению синтеза горением в режиме теплового взрыва (см. Введение). Кроме того, в последние годы тепловой взрыв показал себя эффективным синтетическим приемом для получения неорганических материалов [59]. В этом случае при анализе явления нельзя ограничиться только определением критических условий и расчетом периода индукции воспламенения, как это имело место в классических работах Н. Н. Семенова, Д. А. Франк-Каменецкого, О. М. Тодеса, А. Г. Мержанова, В. В. Барзыкина см. [60, 61]. Наоборот, наибольший интерес для практики представляет химический состав конечных продуктов, который прежде всего и определяет физико-химические свойства полученных материалов. Поэтому при теоретическом анализе теплового взрыва необходимо детально проследить за всеми этапами превращения исходного вещества в продукт. Для простой одностадийной реакции такие исследования были выполнены в [62, 63]. Численные расчеты, проведенные авторами этих работ, показали, что в зависимости от величины критерия Био (**Bi**) тепловая волна в постиндукционный период может распространяться по исходному образцу в двух режимах: теплопроводности и фазовом. Однако выбранная схема химического превращения не позволила получить ответ на такой принципиальный вопрос: «Как влияют условия синтеза на состав конечных продуктов и как можно управлять их составом?» В частности, остался открытым и такой вопрос: «Когда в результате синтеза получаются градиентные материалы, а когда однородные?» В данном параграфе на примере превращения исходного вещества по схеме конкурирующих реакций впервые будут получены ответы на эти вопросы.

§ 8. Условия синтеза химически неоднородных материалов из однородной смеси реагентов (по составу шихты) в режиме теплового взрыва

Рассматривается следующая модель процесса. Плоский слой конденсированного вещества толщиной $2L$, способного к экзотермическому превращению и имеющего начальную температуру T_0 , находится в контакте с окружающей средой, тоже имеющей температуру T_0 . При толщине образца большей критической саморазогрев вещества приводит к его воспламенению и сгоранию. Предполагается, что химическое превращение исходного компонента A может происходить по двум маршрутам $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow C$ (конкурирующие реакции). Каждый из маршрутов характеризуется своим набором кинетических параметров $k_{0,i}$, E_i и тепловым эффектом Q_i . Также считается, что теплообмен вещества с окружающей средой происходит по закону Ньютона и характеризуется коэффициентом теплообмена α , исходное вещество и продукты реакции конденсированные.

Система уравнений, описывающая такой процесс в общепринятых безразмерных переменных, имеет вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\gamma} W_1 + \frac{P}{\gamma} W_2, \\ \frac{\partial \eta_s}{\partial \tau} &= W_1 + W_2, \\ \frac{\partial \eta_1}{\partial \tau} &= W_1 = \begin{cases} \gamma (1 - \eta_s) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta}\right), & \text{при } \eta_s < 1, \\ 0, & \text{при } \eta_s = 1 \end{cases}, \\ \frac{\partial \eta_2}{\partial \tau} &= W_2 = \begin{cases} \gamma K (1 - \eta_s) \exp\left(\frac{E \theta}{1 + \beta \theta}\right), & \text{при } \eta_s < 1, \\ 0, & \text{при } \eta_s = 1 \end{cases},\end{aligned}$$

Начальные условия:

$$\tau = 0: \quad \theta = 0, \quad \eta_1 = \eta_2 = \eta_s = 0.$$

Граничные условия:

$$\begin{aligned}\xi = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} &= 0; \\ \xi = \sqrt{Fk}: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} &= -Bi\theta.\end{aligned}$$

Используемые безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{E_1}{RT_0^2}(T - T_0), \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad t_* = \frac{c_p R T_0^2}{E_1 Q_{1,i}} \exp\left(\frac{E_1}{RT_0}\right), \\ \xi &= \frac{x}{x_*}, \quad x_* = \sqrt{a_T t_*}, \quad a_T = \lambda / c_p \rho, \quad \beta = \frac{RT_0}{E_1}, \\ \gamma &= \frac{c_p R T_0^2}{E_1 Q_1}, \quad K = \frac{k_{0,2}}{k_{0,1}} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT_0}\right), \quad E = \frac{E_2}{E_1}, \quad P = \frac{Q_2}{Q_1}, \\ \eta_s &= \frac{a_0 - a}{a_0}, \quad \eta_1 = \frac{b}{a_0}, \quad \eta_2 = \frac{c}{a_0}, \quad Bi = \frac{\alpha x_*}{\lambda}, \quad Fk = \frac{L^2}{a_T t_*}\end{aligned}$$

Здесь: T – температура вещества; x – пространственная координата; t – время; $-a_0$, a , b и c – начальная концентрация исходного вещества, текущие значения концентраций исходного вещества, вещества В и вещества С; Q_i – тепловой эффект i -ой реакции на единицу массы вещества; c_p , ρ – теплоемкость и плотность вещества; λ – коэффициент теплопроводности; a_T – коэффициент температуропроводности; t_* – масштаб времени (t_* равен адиабатическому периоду индукции теплового взрыва при протекании реакции $A \rightarrow B$); E_i , $k_{0,i}$ – энергия активации и предэкспоненциальный множитель i -ой реакции; L – полутолщина слоя вещества; R – универсальная газовая постоянная; θ , ξ , τ – безразмерные температура, координата и время; η_s – глубина превращения исходного вещества в продукт; η_1 и η_2 – доли вещества А, превратившегося в продукт В и в продукт С; W_1 – безразмерная скорость i -ой реакции; B_i – критерий Био, который характеризует отношение интенсивности внешнего и внутреннего теплообмена; F_k – критерий Франк-Каменецкого; K – параметр, равный отношению скоростей реакций при начальной температуре; β , γ – малые параметры теории горения; E , P – безразмерные параметры.

Для удобства изложения назовем превращение $A \rightarrow B$ первым маршрутом ($i = 1$) и, соответственно, $A \rightarrow C$ – вторым маршрутом ($i = 2$). Пусть $T_1 = T_0 + \frac{Q_1}{c}$ – температура разогрева вещества в адиабатических условиях при протекании одной первой реакции ($A \rightarrow B$), а $A \rightarrow C$ – температура разогрева вещества в адиабатических условиях при протекании только второй реакции ($A \rightarrow C$). В безразмерных переменных соответственно $\theta_1 = 1/\gamma$ и $\theta_2 = P/\gamma$.

Основную идею данного исследования наглядно иллюстрирует рис. 8.1, на котором изображены зависимости скоростей первой $W_1(\theta)$ и второй $W_2(\theta)$ реакций от температуры θ . Там же вертикальными линиями показан максимальный разогрев образца в адиабатических условиях при протекании либо одной первой реакции ($A \rightarrow B$) $\theta_1 = 1/\gamma$ (прямая 1), либо одной второй ($A \rightarrow C$) $\theta_2 = P/\gamma$ (прямая 2). При построении кривых 1 и 2 значения опреде-

ляющих параметров подбирались таким образом, чтобы в температурном интервале $0 < \theta < \theta_{\max}$, где $\theta_{\max} = \max \{\theta_1, \theta_2\}$, изменялось соотношение между скоростями реакций по первому и второму маршрутам. Действительно, из физических соображений ясно, что если $W_1(\theta) \gg W_2(\theta)$ во всем диапазоне изменения температур $0 < \theta < \theta_{\max}$, то независимо от значений других определяющих параметров (например, величины критерия Bi) будет образовываться только продукт B с небольшими добавками вещества C .

Используя полученные в [59, 60] результаты, спрогнозируем развитие теплового взрыва и состав конечных продуктов, соответствующий данным рис. 8.1 а. Для малых значений критерия Bi ($Bi < 0.1$) переход от исходного состояния в конечный продукт осуществляется в режиме последовательного независимого самовоспламенения каждого объема образца [59, 60]. Поэтому состав продуктов зависит только от того, как изменяется соотношение между скоростями реакций при изменении температуры вещества в процессе самовоспламенения и не зависит от расстояния до центра образца, т. е. в результате химического превращения получается однородный по пространству продукт. Качественную оценку состава конечного продукта можно получить следующим образом. Будем считать, что при $0 < \theta < \theta_{eq}$ образуется только продукт B , а при $\theta_{eq} < \theta < \theta_{fin}$ только продукт C . Тогда состав конечного продукта будет следующим

$$\eta_1 = \gamma\theta_{eq}, \eta_2 = 1 - \eta_1 = 1 - \gamma\theta_{eq}. \quad (8.1)$$

Вычисления показали, что ошибка, которую дают формулы (8.1), не превышает 10–15%.

Из изложенного ясно, что получение градиентных (неоднородных по химическому составу) материалов в режиме теплового взрыва возможно только при больших значениях критерия Bi ($Bi \geq 1$), когда за стадией саморазогрева в центральной области образца следует стадия распространения волны горения по частично прореагировавшему на первой стадии веществу [59, 60]. Если на стадии саморазогрева состав конечных продуктов (соотношение между количеством продукта B и C) зависит от того, как меняется соотношение между скоростями реакций при изменении температуры вещества в процессе саморазогрева, то на этапе горения в соответствии с теорией горения Зельдовича – Франк-Каменецкого соотношение между количествами продукта B и C однозначно определяется соотношением между скоростями реакций по первому и второму маршрутам при температуре горения. Численное значение температуры горения θ_c лежит в интервале $\theta_1 < \theta_c < \theta_2$. Для значений определяющих параметров, соответствующих данным рис. 8.1 а, на этапе горения преимущественно будет образовываться продукт C , т. к. скорость второй реакции при температуре горения гораздо выше, чем первой, т. е. в результате химического превращения следует ожидать получения неоднородного по пространству продукта.

Анализ исходной системы уравнений проводился численными методами. Наряду с численными расчетами был выполнен приближенный анализ. В предположении, что при температуре образца, равной температуре окружающей среды, скорость первой реакции выше, чем второй (отметим, что результаты анализа в силу произвольности выбора номера маршрута не за-

висят от того, скорость какой именно реакции будет выше при начальной температуре), то необходимым и достаточным условием изменения соотношения между скоростями реакций является выполнение следующих неравенств:

$$E_1 < E_2, \quad 0 < \theta_{eq} < \theta_{max}, \quad (8.2)$$

где θ_{eq} находится из равенства $W_1(\theta_{eq}) = W_2(\theta_{eq})$.

Неравенства (8.2) означают, что на концах температурного интервала также будут выполняться неравенства $W_1(0) > W_2(0)$ и $W_1(\theta_{max}) < W_2(\theta_{max})$.

На фоне сильной температурной зависимости скоростей реакций, которая характерна для процессов горения (считаются выполненными неравенства $\gamma \ll 1$, $\beta \ll 1$), при вычислении θ_{eq} можно пренебречь более слабой зависимостью скоростей реакций от глубины превращения η_s и получить для θ_{eq} выражение:

$$\theta_{eq} = - \frac{\ln K}{E - 1 + \beta \ln K} \quad (8.3)$$

В соответствии с (8.3) значение температуры θ_{eq} не зависит от теплового эффекта реакций и определяется только численными значениями кинетических параметров. Поэтому значение θ_{eq} не изменяется при увеличении параметра γ .

Значения параметра γ выбирались таким образом, чтобы было $\theta_1 > \theta_{eq}$ (рис. 8.1 а), или $\theta_1 \cong \theta_{eq}$ (рис. 8.1 б) или θ_1 было меньше θ_{eq} на несколько характерных температурных интервалов RT_0^2/E (Рис. 8.1в). Как показали дальнейшие исследования, достаточно изучить развитие процесса воспламенения для этих трех наборов параметров (при больших и малых значениях критерия **Bi**), чтобы охватить все основные варианты развития процесса воспламенения в таких системах и определить условия получения химически неоднородных материалов в режиме теплового взрыва. На практике уменьшение теплового эффекта реакции на грамм исходной смеси и соответствующее ему увеличение параметра γ легко достигается путем разбавления исходного вещества инертной добавкой.

На рис 8.2 показаны изменения во времени распределения по образцу глубины превращения исходного вещества в продукт η_s для различных значений критерия **Bi**; а также доля вещества А, превратившегося в продукт В – η_1 , соответствующее параметрам Рис. 8.1а. Там же жирными линиями показано распределение η_1 и η_2 (η_2 – доля вещества А, превратившегося в продукт С) после сгорания всего образца ($\tau \rightarrow \infty$). Как видно из Рис. 8.2а, на начальных этапах воспламенения превращение исходного вещества идет практически по одному маршруту ($A \rightarrow B$) в соответствии с рис. 8.1 а. Об этом свидетельствует почти полное совпадение кривых $\eta_s(\xi)$ и $\eta_1(\xi)$ для этих моментов времени. После сгорания вещества в центральной области по образцу распространяется волна реакции. При больших значениях критерия **Bi** (рис. 8.2 а) в этой волне преобладает продукт С, причем доля вещества А, превратившегося в продукт С, возрастает по мере продвижения фронта от центра к поверхности образца. Это связано с увеличением температуры в зоне горения при удалении фронта от центра образца. Рост тем-

пературы, в соответствии с рис. 8.1 а, ведет к увеличению доли вещества А, превратившегося в продукт С, и к еще большему увеличению температуры горения, так как значение параметра $P > 1$. Как видно из рис. 8.2 а, даже при проведении синтеза в режиме теплового взрыва возможно получение градиентных (неоднородных) материалов из однородной заготовки.

При малых значениях критерия ***Bi***, несмотря на волновой характер превращения исходного вещества в постиндукционный период, имеет место однородное распределение η_1 и η_2 по сечению образца. При этом соотношение между конечными продуктами В и С получается таким же, как в нераспределенной системе, т.е. при ***Bi*** = 0, а не определяется отношением скоростей реакций по первому и второму маршруту при максимальной температуре. Этот результат является дополнительным подтверждением обнаруженного в [59, 60] факта: «При малых значениях критерия ***Bi*** волновой процесс является последовательным самовоспламенением очередных порций вещества, имеющих слабое тепловое взаимодействие друг с другом».

Особенно следует обратить внимание на то, что при выбранных значениях определяющих параметров средние значения глубин превращения $\bar{\eta}_1(\tau)$,

$\bar{\eta}_2(\tau)$ при $\tau \rightarrow \infty$ ($\bar{\eta}_1(\tau) = \frac{1}{\sqrt{Fk}} \int_0^{\sqrt{Fk}} \eta_1(\xi, \tau) d\xi$ и $\bar{\eta}_2(\tau) = \frac{1}{\sqrt{Fk}} \int_0^{\sqrt{Fk}} \eta_2(\xi, \tau) d\xi$) являются функциями критерия ***Bi***. Так, при ***Bi*** = 50 $\bar{\eta}_1(\tau \rightarrow \infty) = 0.43$ и $\bar{\eta}_2(\tau \rightarrow \infty) = 0.57$, а при ***Bi*** = 0.05 $\bar{\eta}_1(\tau \rightarrow \infty) = 0.64$ и $\bar{\eta}_2(\tau \rightarrow \infty) = 0.35$.

На рис. 8.3 а для больших значений критерия ***Bi*** (***Bi*** = 50) показаны распределения по образцу глубины превращения исходного вещества в продукт η_s в последовательные моменты времени, а также – доли вещества А, превратившегося в продукт В – η_1 (значения определяющих параметров соответствуют рис. 8.1 б). Там же жирными линиями показано распределение η_1 и η_2 после сгорания всего образца. Как видно из рисунка, на начальных этапах воспламенения превращение исходного вещества идет практически по одному маршруту ($A \rightarrow B$). Об этом свидетельствует почти полное совпадение кривых $\eta_s(\xi)$ и $\eta_1(\xi)$ для этих моментов времени. Распространение фронта горения в постиндукционный период определяется превращением вещества по обоим маршрутам и носит нестационарный характер. По мере удаления фронта от центра образца доля вещества А, превратившегося в продукт С, возрастает, вместе с этим увеличивается температура во фронте (т.к. параметр $P > 1$). В отличие от предыдущего варианта расчета среднее значение $\eta_1(\xi, \tau)$ и после сгорания образца остается больше среднего значения $\eta_2(\xi, \tau)$. ($\bar{\eta}_1(\tau \rightarrow \infty) = 0.84$ и $\bar{\eta}_2(\tau \rightarrow \infty) = 0.16$). При ***Bi*** = 0.05 полученный продукт имеет однородный состав $\eta_1(\xi = 0) \cong \eta_1(\xi = \sqrt{Fk})$. Средние значения $\eta_1(\xi, \tau)$ и $\eta_2(\xi, \tau)$ после завершения горения равны ($\bar{\eta}_1(\tau \rightarrow \infty) = 0.87$ и $\bar{\eta}_2(\tau \rightarrow \infty) = 0.13$).

На рис. 8.3 б для значения ***Bi*** = 50 для различных моментов времени распределения по образцу представлены глубины превращения исходного вещества в продукт η_s и доли вещества А, превратившегося в продукт В – η_1 (значение определяющих параметров соответствует рис. 8.1 с). Там же жирными линиями показано распределение η_1 и η_2 после сгорания всего образ-

ца. Как видно из Рис. 8.3б, на всех этапах превращения исходного вещества в продукт доминирующим является первый маршрут. Об этом свидетельствуют средние значения η_1 и η_2 после завершения химического превращения: ($\bar{\eta}_1(\tau \rightarrow \infty) = 0.91$ и $\bar{\eta}_2(\tau \rightarrow \infty) = 0.06$). Именно такой (однородный) состав продуктов синтеза можно было прогнозировать, анализируя рис. 8.1 в. Конечный состав продуктов при $Bi = 50$ характеризуется такими же средними значениями η_1 и η_2 , как и при $Bi = 50$: ($\bar{\eta}_1(\tau \rightarrow \infty) = 0.92$ и $\bar{\eta}_2(\tau \rightarrow \infty) = 0.08$).

На рис. 8.4 показана зависимость средней глубины превращения в прореагировавшем образце от степени разбавления исходной шихты инертным составом. При расчете степени разбавления m принималось, что значение $\gamma = 0.0284$ соответствует неразбавленному составу. Величина m вычислялась следующим образом: $m = 1 - 0.0284/\gamma_t$, где γ_t значение параметра γ , при котором производится численный расчет ($\gamma_t > 0.0284$).

Суммируем коротко результаты, полученные в настоящем параграфе.

На примере превращения исходного вещества по схеме конкурирующих реакций впервые показана возможность синтеза неоднородных материалов в режиме теплового взрыва. Определены необходимые и достаточные условия получения как неоднородных (градиентных), так и однородных материалов в режиме теплового взрыва. Результаты численных расчетов показали, что получение неоднородных материалов возможно только при больших значениях критерия Био, когда на этапе распространения химическое превращение локализовано вблизи максимальной температуры. Установлено, что разбавление исходного вещества инертными добавками является универсальным способом повышения однородности получаемых продуктов. Определены условия, при которых состав конечного продукта зависит не только от кинетических и теплофизических характеристик исходного вещества, но и от величины критерия Био.

Рисунки к § 8.

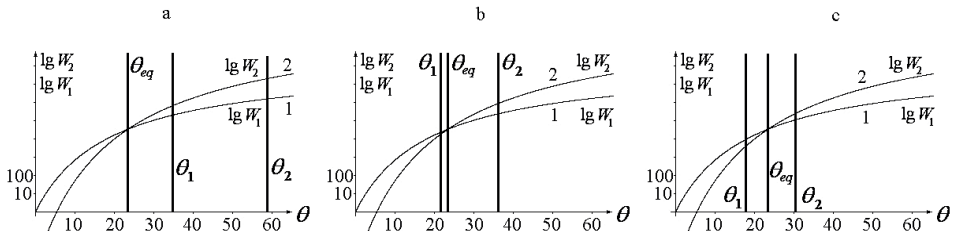


Рис. 8.1. Зависимость скорости превращения вещества А по первому и второму маршрутам от температуры, а также величины адиабатических разогревов и, используемые в численных расчетах.

- а), $\theta_1 = 1/\gamma = 35.21$ и $\theta_2 = P/\gamma = 58.8$ ($\theta_{eq} < \theta_1 < \theta_2$)
 б), $\theta_1 = 1/\gamma = 21.74$ и $\theta_2 = P/\gamma = 36.3$ ($\theta_1 \leq \theta_{eq} < \theta_2$)
 в), $\theta_1 = 1/\gamma = 18.2$ и $\theta_2 = P/\gamma = 30.36$ ($\theta_1 < \theta_{eq} < \theta_2$)
 $\beta = 0.053$, $P = 1.67$, $E = 1.67$, $K = 0.0009$, $\theta_{eq} = 23.1$

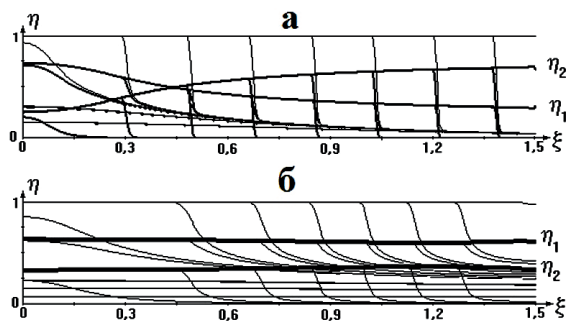


Рис. 8.2. Распределение степени превращения исходного вещества А (η_s), а также доли вещества А, превратившегося в продукт В (η_1), в образце для различных моментов времени τ . ($R = \sqrt{Fk} = 1.5$, $\theta_{eq} < \theta_1 < \theta_2$).

а) $Bi = 50$, $1 - \tau = 9$; $2 - \tau = 18$; $3 - \tau = 27$; $4 - \tau = 36$; $5 - \tau = 45$.

б) $Bi = 0.05$, $1 - \tau = 9$; $2 - \tau = 18$; $3 - \tau = 27$; $4 - \tau = 36$; $5 - \tau = 45$.

Значения остальных определяющих параметров соответствуют рис. 8.1 а.

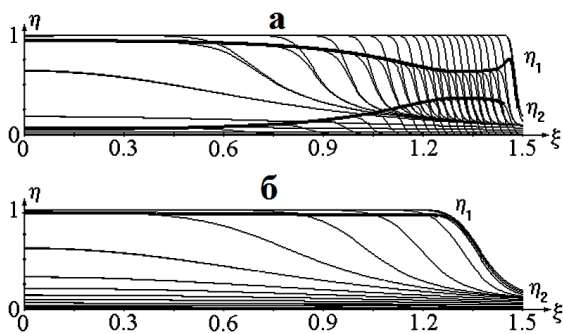


Рис. 8.3. Значения остальных определяющих параметров соответствуют рис. 8.1 в.

а - $\theta_{eq} \cong \theta_1 < \theta_2$, $\theta_1 = \frac{1}{\gamma} = 21.7$, $\theta_2 = \frac{P}{\gamma} = 36.6$, $\theta_{eq} = 23.5$

б - $\theta_1 < \theta_{eq} < \theta_2$, $\theta_1 = \frac{1}{\gamma} = 18.2$, $\theta_2 = \frac{P}{\gamma} = 30.4$, $\theta_{eq} = 23.5$

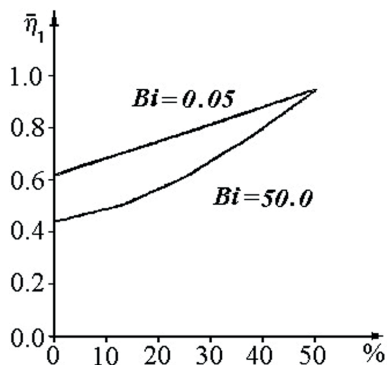


Рис. 8.4. $\bar{\eta}_1 = \frac{1}{\sqrt{Fk}} \int_0^{\sqrt{Fk}} \eta_1(\xi) d\xi$, при $\tau \rightarrow \infty$, $\bar{\eta}_2 = 1 - \bar{\eta}_1$. Зависимость средней глубины превращения в прореагировавшем образце $\bar{\eta}_1(\tau \rightarrow \infty)$ и $\bar{\eta}_2(\tau \rightarrow \infty)$ от степени разбавления исходной шихты инертным составом m для различных значений критерия Bi . Кривая 1 - $Bi = 50$, кривая 2 - $Bi = 0.05$. $R = \sqrt{Fk} = 1.5$, $\beta = 0.053$, $P = 1.67$, $E = 1.67$, $K = 0.0009$, $\theta_{eq} = 23.1$.

Выводы к главе 1

На основе волнового механизма образования зоны химической реакции определены основные характеристики процесса зажигания: времена инертного прогрева, установления и срыва теплового равновесия, и выявлен их физический смысл. Показано, что развитие процесса нагрева вещества зависит от соотношения времен формирования зоны химической реакции, способной к самостоятельному распространению τ_0 , и полного выгорания на поверхности образца τ_b . Рассчитаны критические значения коэффициента теплопотерь. Оказалось, что критические условия зажигания совпадают с предельными условиями существования промежуточной волны горения. Определены основные характеристики процесса зажигания для реакции первого порядка. Результаты численных расчетов подтвердили правильность основных допущений, положенных в основу расчета, а также основные выводы приближенного анализа. Предложено находить масштабную температуру (температуру зажигания) из равенства внешнего теплового потока потоку тепла из зоны реакции в промежуточной волне горения с максимальной температурой, равной температуре зажигания. Показано, что при температурах поверхности, меньших температуры зажигания, прогрев можно рассматривать как инертный, и длительность этой стадии составляет основную часть времени задержки зажигания τ_3 , что позволяет выразить τ_3 через характеристики промежуточной волны горения.

С помощью волновой теории зажигания впервые определена зависимость длительности стадий процесса воспламенения конденсированного вещества накаливаемой поверхностью (τ_{in} , τ_0 , τ_{ig}) при параболическом законе взаимодействия исходных реагентов от основных параметров задачи: безразмерного перепада температур θ_n и глубины превращения в промежуточной волне горения η_{end} . Показано, что при постоянном θ_n зависимость τ_{in} , τ_0 , τ_{ig} от параметра γ носит линейный характер. Установлено, что при $\gamma \rightarrow 0$ рассмотренный случай не сводится к закономерностям зажигания, характерным для реакций нулевого порядка. Результаты численного решения исходной системы уравнений подтвердили правильность допущений, положенных в основу теории, а также основные выводы приближенного анализа. Установлено, что длительность стадии зажигания определяется из следующего условия: зажигание произошло, если сформировалась зона реакции, способная к самостоятельному распространению по веществу без подвода энергии. Создан аналитический метод расчета временных характеристик зажигания пористого тела в условиях встречной нестационарной фильтрации газа. Численными расчетами показана правильность основных допущений и выводов волновой теории. Ошибка в определении τ_0 , τ_{ig} не превышает 50%. Показана применимость уравнений изотермической фильтрации для описания процесса истечения газа из образца. Установлено, что для расчета массового потока газа из образца можно использовать квазистационарное приближение. Найдено, что при $\tau > \tau_{in}$ скорость нагрева вещества в процессе зажигания близка к скорости нагрева этого вещества промежуточной волной фильтрационного горения с максималь-

ной температурой, равной температуре зажигания. Установлена область применимости модели полубесконечного тела.

Разработан аналитический метод расчета временных характеристик зажигания пористого вещества потоком фильтрующегося газа. Численными расчетами показана правильность основных допущений волновой теории зажигания в условиях нестационарной спутной фильтрации газа. Для процесса зажигания показана применимость уравнений изотермической фильтрации для расчета массового расхода газа в образец. Получено выражение для вычисления скорости промежуточной волны фильтрационного горения при переменном расходе газа при спутной фильтрации. Установлено, что скорость нагрева вещества в процессе зажигания при $\tau > \tau_i$ близка к скорости нагрева этого вещества волной горения с максимальной температурой, равной температуре зажигания.

В дополнение к уже известным режимам слияния, управления и отрыва для волны горения 2-го рода получено два новых режима — переходный и псевдоотрыв. Найдены выражения для определения конечной глубины превращения при заданной температуре горения. Вычислены границы параметрических областей, где существует тот или иной режим горения. Определены необходимые и достаточные условия, при которых наблюдается смена режимов с увеличением температуры горения. Сформулирован обобщенный принцип средних для волны горения 2-го рода при протекании двух последовательных реакций.

На примере превращения исходного вещества по схеме конкурирующих реакций впервые показана возможность синтеза неоднородных материалов в режиме теплового взрыва. Определены необходимые и достаточные условия получения как неоднородных (градиентных), так и однородных материалов в режиме теплового взрыва. Результаты численных расчетов показали, что получение неоднородных материалов возможно только при больших значениях критерия Био, когда на этапе распространения химическое превращение локализовано вблизи максимальной температуры. Установлено, что разбавление исходного вещества инертными добавками является универсальным способом повышения однородности получаемых продуктов. Определены условия, при которых состав конечного продукта зависит не только от кинетических и теплофизических характеристик исходного вещества, но и от величины критерия Био.

Литература к главе 1

1. Сеплярский Б. С. в сб. Химическая физика горения и взрыва. Горение конденсированных систем. — Черногловка. 1986.
2. Барзыкин В. В., Худяев С. И. К вопросу о критических условиях зажигания при наличии теплопотерь, Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 6, С. 1366–1369.
3. Вилюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ. Новосибирск: Наука, 1984, 89 с.
4. Мержанов А. Г. Новые элементарные модели горения второго рода. Докл. АН СССР.—1977, Т. 233, №6. С. 1130–1135.
5. Алдушин А. П. Неадиабатические волны горения конденсированных систем с диссоциирующими продуктами реакции ФГВ, 1984, Т. 20, № 3, С. 10–15.

6. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967, 488 с.
7. Зельдович Я. Б. Теория предела распространения тихого пламени, ЖЭТФ, 1941, т. 11, вып. 1, С. 159–174.
8. Амосов А. П. Об условии распространения горения за пределы очага воспламенения, Докл. АН СССР, 1978, Т. 243, № 3, С. 673–677.
9. Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А. Теория теплового распространения пламени. ЖФХ, 1938, Т. 12, вып. 1, С. 100–130.
10. Мержанов А. Г., Аверсон А. Э. Современное состояние тепловой теории зажигания: Препринт № 16953, ОИХР АН СССР. Черногловка, 1970. 64 с.
11. Аверсон А. Э. Теория зажигания, Тепломассообмен в процессах горения. Черногловка, 1980.
12. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. Н. О зажигании конденсированного вещества при протекании последовательных реакций, Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 4. С. 926–930.
13. Любченко И. С., Матвеев В. В., Марченко Г. И. Асимптотико-тепловая теория зажигания конденсированных веществ с последовательными реакциями, Физика горения и взрыва. 1982, Т. 18. № 2. С. 36–40.
14. Алдушин А. П., Луговой В. Д., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Условия вырождения стационарной волны горения, Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 6. С. 1434–1440.
15. Глотов О. Г., Зарко В. Е. Численное моделирование зажигания конденсированного вещества с независимыми эндо- и экзотермической реакциями, Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 4. С. 3–10.
16. Bradley, H. H., Jr. and Williams, F. A., Theory of radiant and hypergolic ignition of solid propellants, Combustion Science and Technology, 1970, № 2, P. 41–60.
17. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции, Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 5. С. 1139–1145.
18. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г. и др. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонентов через слой тугоплавкого продукта, Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8, № 2. С. 202–211.
19. Стовбун В. П., Барзыкин В. В., Шкадвнский К. Г. Задача о зажигании постоянным тепловым потоком гетерогенных систем с конденсированными продуктами, Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 2. С. 147–156.
20. Стовбун В. П., Барзыкин В. В., Шкадинский К. Г. О роли теплотерм излучением при зажигании безгазовых гетерогенных систем лучистым потоком. Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 6. С. 821–834.
21. Воронин К. Ю., Сеплярский Б. С. Зажигание постоянным тепловым потоком конденсированного вещества при протекании двух конкурирующих экзотермических реакций, Хим. физика. 1991. Т. 10, № 9. С. 1251–1257.
22. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980, 620 с.
23. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений, Докл. АН СССР. Сер. хим. 1972. Т. 204, N 2. С. 429–434.
24. Мержанов А. Г. Проблемы горения в химической технологии и металлургии, Успехи химии. 1976. 45, № 5. С. 827–855.
25. Сеплярский Б. С. Нестационарная теория зажигания конденсированных веществ накалиной поверхностью, Докл. АН СССР. 1988. 300. № 1. С. 96–102.

26. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Худяев С. И. Распространение пламени по реагирующей газовой смеси. Препринт. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1979, 17 с.
27. Грачёв В. В., Ивлева Т. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Модель фильтрационного горения в СВС реакторе, Докл. РАН. 1996. Т. 346. N 5. С. 626–629.
28. Aldushin A. P., Matkowsky B. J., Schult D. A. Buoyancy Driven Filtration Combustion, Combust. sci. and Tech. 1997. V. 125. p P. 283–349.
29. Aldushin A. P., Matkowsky B. J., Schult D. A. Downward Buoyant Filtration Combustion, Combustion and Flame/1996. V. 107. N 1/2. pP. 151–176.
30. Shkadinsky K. G., Shkadinskaya G. V., Matkovsky B. J., Volpert V. A. Combustion Synthesis of Porous Layer, Combust. Sci. and Tech. 1992. V. 88. pP. 271–292.
31. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука. 1988. С. 9–52.
32. Алдушин А. П. Фильтрационное горение металлов, Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск. Наука. 1988. С. 52–71.
33. Сеплярский Б. С. Закономерности воспламенения безгазовых составов при продуве газа. Тепломассообмен — ММФ. Секция 3. Тезисы докладов Минского международного форума по тепломассообмену. Минск. 1988. С. 111–113.
34. Сеплярский Б. С. Воспламенение конденсированных систем при фильтрации газа. Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, N 1. С. 3–12.
35. Дик И. Г., Толстых В. А. Двухтемпературная модель воспламенения пористых систем. Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. N 6. С. 3–8.
36. Буркина Р. С. Зажигание пористого тела потоком излучения. Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, N 6. С. 5–13.
37. Снегирёв А. Ю., Талалов В. А. Зажигание конденсированных пористых систем фильтрующимся газом. Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Материалы IX Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. — Черноголовка, 1989. С. 61–64.
38. Коллинз Р. Течение жидкостей через пористые среды. М.: Мир. 1964. 350 с.
39. Баренблатт Г. И. О некоторых задачах неустановившейся фильтрации. Изв. АН СССР. ОТН. 1954. N 6. С. 97–114.
40. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука. 1975. 298 с.
41. Merzhanov A. G., Averson A. E. The present state of the thermal ignition theory. Combustion and Flame. 1971. V. 16. N1. pP. 89–124.
42. Грачёв В. В., Ивлева Т. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Модель фильтрационного горения в СВС реакторе. Докл. РАН. 1996. Т. 346. N 5. С. 626–629.
43. Aldushin A. P., Matkowsky B. J., Schult D. A. Downward Buoyant Filtration Combustion. Combustion and Flame. 1996. V. 107. N1/2. pP. 151–176.
44. Shkadinsky K. G., Shkadinskaya G. V., Matkovsky B. J., Volpert V. A. Combustion Synthesis of Porous Layer. Combust. sci. and Tech. 1992. V. 88. pP. 271–292.
45. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука. 1988. С. 9–52.
46. Алдушин А. П. Фильтрационное горение металлов. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск. Наука. 1988. С. 52–71.
47. Сеплярский Б. С. Закономерности воспламенения безгазовых составов при продуве газа. Тепломассообмен — ММФ. Секция 3. Тезисы докладов Минского международного форума по тепломассообмену. Минск. 1988. С. 111–113.
48. Сеплярский Б. С. Воспламенение конденсированных систем при фильтрации газа. ФГВ. 1991. Т. 27. С. 3–12.

49. Дик И.Г., Толстых В.А. Двухтемпературная модель воспламенения пористых систем. ФГВ. 1993. Т. 29. N 6. С. 3–8.
50. Буркина Р.С. Зажигание пористого тела потоком излучения. ФГВ. 1995. Т. 31. С. 5–13.
51. Снегирёв А.Ю., Талалов В.А. Зажигание конденсированных пористых систем фильтрующимся газом. Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Материалы IX Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черногловка, 1989. С. 61–64.
52. Irvin Glassman, Richard A. Yetter, Combustion, 2008, Elsevier inc., 769 P.
53. Мержанов А.Г. СВС– процесс: теория и практика горения, АН СССР. ОИХФ. Препринт. Черногловка, 1980.
54. Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И. Распространение пламени при протекании в газе двух последовательных реакций. ФГВ, 1968, Т. 4, С. 591–599.
55. Берман В.С., Рязанцев Ю.С. Асимптотический анализ стационарного распространения фронта двухстадийной последовательной экзотермической реакции в конденсированной среде. ПМТФ, 1973, Т.1, С. 75–89.
56. Б.В. Канторович. Основы теории горения и газификации твердого топлива. Изд-во АН СССР, 1958, 599 с.
57. Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. К теории теплового распространения фронта химической реакции. ФГВ, 1966, Т.3, С. 38–48.
58. Мержанов А.Г. Тепломассообмен в процессах горения. Черногловка, 1980.
59. Мержанов А.Г., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. О протекании теплового взрыва в постиндукционный период. Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 1. С. 60–64.
60. Мержанов А.Г., Озерковская Н.И., Шкадинский К.Г. Динамика теплового взрыва в постиндукционный период. ФГВ, Т. 35. № 6, с.65–70.
61. Barzykin V.V. High-temperature synthesis in a thermal explosion regime. Intern. J. Self-Propagating High-temP. Synthesis. 1993, V. 2, N 4, P. 391–405.
62. Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г. Теория теплового взрыва от Н.Н. Семёнова до наших дней. Хим. Физика, 1996, Т. 15, № 6, С. 3–44.
63. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 3-е издание. М.: Наука, 1987, 491с.

Глава 2. Воспламенение очага разогрева

В этой главе показано, что задача об очаговом тепловом взрыве сводится к анализу динамики реакционной зоны в условиях охлаждения очага воспламенения инертной средой; при этом мощность химического источника тепла в течение периода индукции можно считать приблизительно постоянной. Предложена концепция промежуточной волны горения с максимальной температурой, равной температуре очага разогрева. Проведенный с помощью предложенного приближенного метода анализ задачи о критических условиях воспламенения системы очагов разогрева показал, что критический размер очагов зависит от толщины прослойки между ними a_0 , если $a_0 < (at_{ad}(T_0))^{1/2}$. При $a_0 > (at_{ad}(T_0))^{1/2}$ тепловое взаимодействие несущественно, критический размер каждого из очагов определяется из задачи об одиночном очаге.

§ 1. Очаговый тепловой взрыв

Вопрос об очаговом тепловом взрыве в течение длительного времени привлекает к себе внимание, так как он связан с проблемой чувствительности взрывчатых веществ к внешним нетепловым воздействиям. Наиболее корректное решение задачи об очаговом воспламенении получено академиком А. Г. Мержановым с сотрудниками путем численного расчета [1]. В этом параграфе дан критический анализ приближенных методов определения критического условия, перечислены основные особенности механизма очагового теплового взрыва, а также указано на необходимость построения приближенной теории, учитывающей выявленные особенности механизма процесса.

В работе [2] получено решение очаговой задачи на основе асимптотического подхода. Получены выражения для вычисления критического значения параметра Франк-Каменецкого (Fk). Однако их применение связано с определенными трудностями из-за сложного вида.

В настоящем параграфе предложен новый подход к решению задач об очаговом воспламенении, который, учитывая особенности процесса, позволяет получить простые выражения для определения критических условий. В общепринятых приближениях тепловой взрыв плоского П-образного очага разогрева при протекании в нем реакции нулевого порядка описывается уравнением

$$\begin{aligned} \partial\theta/\partial\tau &= \partial^2\theta/\partial\xi^2 + \exp\{\theta/(1+\beta\theta)\}, \\ \tau=0, \quad \theta=0 \quad \text{при} \quad \xi \leq R_0, \quad \theta &= -\theta_\infty \quad \text{при} \quad \xi > R_0, \\ \xi=0, \quad \xi=\infty, \quad \partial\theta/\partial\xi &= 0. \end{aligned} \quad (1.1)$$

Безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned} \theta &= (T - T_0)E / RT_0^2, \\ \xi &= r \{ \lambda RT_0^2 / (Q\rho k_0 E) \exp(E/RT_0) \}^{-1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tau &= tQk_0E/(cRT_0^2)\exp(-E/RT_0), \\ Fk &= Q\rho k_0E/(\lambda RT_0^2)\exp(-E/RT_0)r_0^2 = R_0^2, \\ \beta &= RT_0/E, \quad \theta_n = (T_0 - T_n)E/RT_0^2,\end{aligned}$$

где T_0 — температура очага, T_n — температура среды, r_0 — размер очага, t — время, E — энергия активации, k_0 — предэкспонент, Q — тепловой эффект реакции, λ — коэффициент теплопроводности, c — теплоемкость, ρ — плотность.

Анализ результатов численного исследования задачи об очаговом воспламенении выявил следующие особенности процесса [1]:

1. Период индукции $\tau_{инд}$ теплового взрыва в очаговых задачах является величиной порядка единицы, т. е. порядка адиабатического периода индукции теплового взрыва $t_{ад} = c\rho RT_0^2/(Qk_0E\exp(-E/RT_0))$. Время тепловой релаксации очага в выбранных масштабах численно равно величине параметра Fk . Критическое значение параметра Fk есть величина порядка 10–20 (в зависимости от геометрической формы очага). Следовательно, для очагового воспламенения характерно, что период индукции очагового теплового взрыва много меньше времени тепловой релаксации очага:

$$\tau_{инд} \ll \tau_T \quad (1.2)$$

Из этого следует, что за время развития теплового взрыва в очаге успевает заметно остыть только слой вещества у поверхности очага, в котором оказывается сосредоточен весь градиент температуры, а вещество в центральной части очага практически не охлаждается.

2. Для очагового воспламенения характерны большие начальные перепады температуры очага и окружающей среды ($\theta_n > 4$). При малых значениях θ_n также происходит локализация реакции в отдельных центрах, однако в этом случае механизм процесса существенно отличается от механизма очагового теплового взрыва, в частности, в последнем случае период индукции теплового взрыва в очаге и окружающей его среде практически одинаковы [3].

При больших энергиях активации химический источник тепла локализуется в узком температурном интервале вблизи максимальной температуры. Поэтому в очаге можно аналогично волне горения выделить две зоны: 1) зону реакции, где $\theta > -1$, находящуюся в центральной части очага; 2) зону инертного охлаждения, где $\theta < -1$, располагающуюся у границы поверхности очага.

Внутри очага практически весь температурный градиент сосредоточен в зоне инертного охлаждения.

Окружающую очаг среду, как показано в [1], можно считать инертной, так как $\tau_{ад}(0) \ll \tau_{ад}(-\theta_n)$.

Таким образом, задача об очаговом воспламенении свелась к изучению динамики зоны реакции в условиях охлаждения очага инертной средой.

Для выяснения поведения температурного профиля в зоне реакции проведем оценку отдельных членов в уравнении (1.1). В соответствии с вы-

бранными масштабами на начальных стадиях развития процесса изменение безразмерных величин в зоне реакции составляет

$$\Delta\theta_p \approx 1, \quad \Delta\xi_p \approx R_0 = (Fk)^{1/2}, \quad \partial^2\theta/\partial\xi^2 \approx 1/R_0^2 = 1/Fk.$$

На протяжении периода индукции мощность химического источника тепла можно приближенно считать постоянной и равной мощности при начальной температуре [4]: $\exp\{\theta/(1+\beta\theta)\} \approx 1$.

Проведенная оценка показывает, что на начальных этапах развития процесса в центральной области очага можно пренебречь кондуктивным теплоотводом по сравнению с источником тепла, а рост температуры в ней описывать уравнением адиабатического теплового взрыва

$$d\theta/d\tau = \exp\{\theta/(1+\beta\theta)\}; \quad \tau = 0, \quad \theta = 0.$$

Поэтому в качестве характерного времени очагового воспламенения берется адиабатический период индукции τ_{ad} , который в выбранных масштабах равен единице: $\tau_{ad} = 1$.

С течением времени происходит охлаждение вещества у поверхности очага, граница зоны реакции перемещается к центру очага. Если к моменту $\tau = 1$ размер зоны реакции в очаге станет таким, что тепло не будет успевать отводиться, то произойдет воспламенение очага.

Критическим условием является достижение к моменту $\tau = 1$ равенства теплоотвода и тепловыделения в зоне реакции. Отсюда оцениваем критический размер зоны реакции $\Delta\xi_p^{kp}$:

$$\partial^2\theta/\partial\xi^2 = \exp\{\theta/(1+\beta\theta)\}; \quad 1/(\Delta\xi_p^{kp})^2 \approx 1, \quad \Delta\xi_p^{kp} \approx 1.$$

Полученное значение $\Delta\xi_p^{kp}$ близко к критическому размеру сосуда в теории теплового воспламенения Франк-Каменецкого.

Результаты расчета Fk^{kp} по формулам (1.4) и (1.5)

θ_u	$Fk_{(4)}^{kp}$	$Fk_{(5)}^{kp}$	$\varepsilon, \%$	θ_u	$Fk_{(4)}^{kp}$	$Fk_{(5)}^{kp}$	$\varepsilon, \%$
4	3,84	4,07	5,7	15	9,73	9,71	0,2
6	5,66	5,68	0,4	20	11,026	11,076	0,5
8	6,97	6,89	1,2	25	12,117	12,167	0,4
10	7,95	7,87	2,2				

Таким образом, для воспламенения очага необходимо, чтобы за время индукции размер зоны реакции не стал меньше критического.

Поток тепла, отводимый из зоны реакции, больше того теплового потока, который может обеспечить химическая реакция, на протяжении всего периода индукции. Сравниваются они в критических условиях только в момент $\tau = 1$. Поэтому закон движения границы зоны реакции находим из решения задачи об охлаждении пластины бесконечной средой:

$$\theta = -(\theta/2) \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{R_0 - \xi}{2\tau^{1/2}} \right] + \operatorname{erfc} \left[\frac{R_0 + \xi}{2\tau^{1/2}} \right] \right\} \quad (1.3)$$

Учитывая (1.2), профиль температуры в зоне инертного охлаждения приближенно описываем первым членом выражения (1.3):

$$\theta = -(\theta_{\text{н}}/2) \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{R_0 - \xi}{2\tau^{1/2}} \right] \right\}.$$

Так как границей зоны реакции является точка, в которой $\theta = -1$, получаем закон ее движения:

$$2/\theta_{\text{н}} = \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{R_0 - \Delta\xi_p}{2\tau^{1/2}} \right] \right\}.$$

В критических условиях в момент $\tau = 1$ $\Delta\xi_p = \Delta\xi_p^{\text{кр}} \approx 1$. Отсюда получаем выражение для определения критического размера очага:

$$2/\theta_{\text{н}} = \operatorname{erfc} \frac{R_0^{\text{кр}} - 1}{2} = \operatorname{erfc} \left[\frac{(Fk^{\text{кр}})^{1/2} - 1}{2} \right]. \quad (1.4)$$

В таблице приведены значения параметра $Fk^{\text{кр}}$, вычисленные по приближенной формуле (1.4) и по аппроксимационной формуле, приведенной в [1]:

$$Fk^{\text{кр}} = 2.66(\ln \theta_{\text{н}})^{1.3} \quad (1.5)$$

Сравнение их показывает, что полученное здесь выражение (1.4) с высокой точностью описывает зависимость (1.5) во всем разумном интервале изменения параметра $\theta_{\text{н}}$.

Разработанный подход позволяет получить выражение для определения $Fk^{\text{кр}}$ и в том случае, когда очаг и среда имеют разные теплофизические свойства. В этих условиях сохраняют смысл все основные особенности механизма процесса: период индукции есть величина порядка единицы, время тепловой релаксации много больше периода индукции. Выделив в очаге зоны реакции и инертного охлаждения, находим закон движения границы между ними из решения задачи об охлаждении инертной неограниченной пластины бесконечной средой с другими теплофизическими свойствами. Выражение, описывающее профиль температуры в зоне инертного охлаждения, аналогично (1.3), только множитель $\theta_{\text{н}}/2$ в правой части заменяется на $\theta_{\text{н}}/(1 + K)$, где $K = (\lambda_{\text{ср}}/\lambda_{\text{р}} c_{\text{с}})^{1/2}$ — отношение тепловых активностей очага и среды.

Для определения критического значения параметра Fk получаем выражение

$$(1 + K)/\theta_{\text{н}} = \operatorname{erfc} \left\{ \left[(Fk^{\text{кр}})^{1/2} - 1 \right] / 2 \right\}. \quad (1.6)$$

Отсюда видно, что величина $Fk^{\text{кр}}$ зависит не от общего перепада температуры $\theta_{\text{н}}$, а от разности температур в центре очага и на его поверхности, равной $-\theta_{\text{н}}/(1 + K)$.

Так как область изменения функции $\operatorname{erfc}(x)$ находится в интервале $[0; 1]$, левая часть равенства (1.6) должна быть меньше единицы: $(1 + K)/\theta_{\text{н}} < 1$. Физически это означает, что в рамках данного подхода перепад температур внутри очага, равный $\theta_{\text{н}}/(1 + K)$, не может быть меньше одного характерного интервала.

Вырождение очагового механизма теплового взрыва происходит тогда, когда в очаге невозможно выделить зоны реакции и инертного охлаждения, т. е. нельзя пренебречь реакцией у поверхности очага. Из результатов численного счета, приведенных в [1], следует, что вырождение наступает тогда, когда перепад температур внутри очага меньше двух характерных интервалов. Поэтому для очагового теплового взрыва необходимо, чтобы выполнялось неравенство

$$\theta_{\text{н}}/(1 + K) > 2 \quad (1.7)$$

Рассмотрим предельные случаи.

Тепловая активность среды много больше, чем очага, т. е. $K > 1$. Температура поверхности очага равна температуре среды – $\theta_{\text{н}}$. Расчеты показали, что, несмотря на то, что температура поверхности очага намного ниже, чем в случае $K = 1$, критический размер очага увеличивается незначительно (не более 30%), т. е. даже значительное улучшение теплообмена нагретой области со средой существенно не увеличивает критического размера очага.

Тепловая активность среды много меньше, чем очага, т. е. $K \gg 1$. В этом случае теплоотвод из нагретой области затруднен, воспламенение очага происходит практически в адиабатических условиях, и критический размер нагретой области стремится к нулю. Однако при больших значениях K ($K \approx 10 - 15$) неравенство (1.7) не выполняется, так как разумное значение $\theta_{\text{н}}$ не превышает 25. В этих условиях для определения Fk^{kp} необходимо учитывать тепловыделение от химической реакции во всей нагретой области.

Данный метод позволил получить зависимости $Fk^{kp}(\theta_{\text{н}})$ для цилиндрического и сферического очагов. В случае цилиндрического очага они имеют следующий вид:

$$2/\theta_{\text{н}} = (Fk^{kp}/2)^{1/4} \left\{ \operatorname{erfc} \left[\frac{(Fk^{kp})^{1/2} - 2^{1/2}}{2} \right] + \frac{1}{8} \left[\left(\frac{Fk^{kp}}{2} \right)^{1/2} + 3 \right] \operatorname{ierfc} \left[\frac{(Fk^{kp})^{1/2} - 2^{1/2}}{2} \right] \right\}, \quad (1.8)$$

а в случае сферического очага:

$$2/\theta_{\text{н}} = -\frac{2}{(3\pi)^{1/2}} \exp \left\{ - \left[(Fk^{kp})^{1/2} - 3^{1/2} \right]^2 / 4 \right\} + \operatorname{erfc} \left\{ \left[(Fk^{kp})^{1/2} - 3^{1/2} \right] / 2 \right\}. \quad (1.9)$$

Сравнение значений Fk^{kp} , полученных с помощью (1.8), (1.9), с результатами численного счета [1] показало, что ошибка не превышает 5% во всем интервале изменения $\theta_{\text{н}}$. При использовании в расчетах только первого члена в правой части выражений (1.8), (1.9) ошибка не превышает 20%. В заключение сделаем следующие выводы.

Предложен метод приближенного расчета критического размера очага разогрева, основанный на разбиении нагретой области на зоны реакции и инертного охлаждения.

Показано, что критический размер очага определяется из условия равенства теплоотвода и тепловыделения в зоне реакции в момент $\tau = \tau_{ad}$.

В момент $\tau = \tau_{ad}$ размер зоны реакции $\Delta \xi_p^{кр}$ должен быть больше: $\Delta \xi_p^{кр} > 1$ для плоского очага, $\Delta \xi_p^{кр} > \sqrt{2}$ для цилиндрического очага, $\Delta \xi_p^{кр} > \sqrt{3}$ для сферического очага.

В противном случае происходит остывание очага.

Сравнение выводов приближенного анализа с результатами численного счета показало их хорошее совпадение.

Предложенный метод позволяет определить критический размер очага в том случае, когда очаг и среда имеют разные теплофизические свойства.

В следующем параграфе на основании численного исследования осуществлена проверка аналитических соотношений, полученных в § 1.

§ 2. Нестационарная задача об очаге разогрева

Для конденсированных реакционноспособных веществ очень большое значение имеет тепловой взрыв, начинающийся в отдельных малых объемах – очагах воспламенения, нагретых до высокой температуры. Подобные очаги образуются при механических воздействиях на химически активное вещество: ударе и трении. Анализ очагового воспламенения в простейшей постановке проведен в работе [1] путем численного расчета.

В § 1 аналитически рассмотрен тепловой взрыв плоского П-образного очага разогрева при протекании в нем реакции нулевого порядка (система уравнений 1.1).

Напомним, что в § 1 описан метод приближенного анализа критических условий очагового воспламенения, основанный на том, что задача об очаговом воспламенении сводится к изучению динамики зоны реакции в условиях охлаждения очага инертной средой, при этом мощность химического источника тепла в течение периода индукции можно приближенно считать постоянной и равной единице, $\partial^2 \theta / \partial \xi^2 \approx 1/R_0^2 \ll 1$, $\exp(\theta/(1+\beta\theta)) \approx 1$.

Проведенная в § 1 оценка показывает, что на начальном этапе развития процесса в центральной области очага можно пренебречь кондуктивным теплоотводом по сравнению с источником тепла, а рост температуры в центре очага описывать уравнением адиабатического теплового взрыва. С течением времени вещество у поверхности очага остывает, граница зоны реакции смещается к центру. Если к моменту $\tau = 1$ ширина зоны реакции будет такой, что тепло из нее не будет успевать отводиться, произойдет воспламенение очага. Критическим является условие достижения к моменту $\tau = 1$ равенства теплоотвода и тепловыделения в зоне реакции. Таким образом, для воспламенения очага нужно, чтобы за время индукции размер зоны реакции не стал меньше критического. Для определения критического размера очага разогрева R_0^{kp} необходимо выяснить, как изменяется ширина зоны реакции во времени. Из § 1 приведем закон движения границы зоны реакции из решения задачи об охлаждении инертной пластины толщины $2R_0^{kp}$ неограниченной средой:

$$\theta(\xi, \tau) = -\frac{\theta_n}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{(2n-1)R_0 - \xi}{2\sqrt{\tau}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n-1)R_0 + \xi}{2\sqrt{\tau}} \right) \right].$$

Учитывая, что время индукции много меньше времени тепловой релаксации очага, профиль температуры в зоне инертного охлаждения приближенно описывается первым членом ряда

$$\theta(\xi, \tau) = -\frac{\theta_n}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{R_0 - \xi}{2\sqrt{\tau}} \right).$$

Принимая за границу зоны реакции точку, температура в которой $\theta = -1$, получаем закон ее движен:

$$\frac{2}{\theta_n} = \operatorname{erfc} \left[\frac{R_0 - \Delta \xi_p}{2\sqrt{\tau}} \right].$$

В критических условиях в момент $\tau = 1$ $\xi_p = \xi_p^{kp} \approx 1$.
Для R_0^{kp} получаем выражение

$$2/\theta_n = \operatorname{erfc}((R_0^{kp} - 1)/2) \quad (2.1)$$

Критический размер очага, рассчитанный по этой формуле, хорошо согласуется с численным счетом [1], ошибка при этом составляет не более 4% во всем практически интересном интервале изменения θ_n ($4 < \theta_n < 25$). Так как ранее при численном анализе процесса не изучалась динамика его характерных величин, возникла необходимость сравнить выводы и предположения приближенной теории с результатами численного расчета.

Численное решение задачи проводилось на неравномерной пространственной сетке по неявной схеме на четырехточечном Т-образном шаблоне. Расчеты проведены во всем практически интересном интервале изменения θ_n . Иллюстрации сделаны для расчетов при следующих значениях параметров: $\theta_n = -10.5$, $\beta = 0.01$, $R_0^{kp} = 2.83$. Выявленные особенности процесса сохраняются во всем интервале $4 < \theta_n < 25$.

Сравнив температуру на поверхности ($\xi = R_0$) химически активного и инертного очагов размером $R_0 \approx R_0^{kp}$ (рис. 2.1), видим, что за время развития процесса на поверхности активного очага температура практически не меняется и равна половине начального перепада θ_n . Следовательно, поверхностные слои химически активного очага охлаждаются так же, как и инертного того же размера, и закономерности охлаждения мало отличаются от закона остывания полубесконечного тела.

Зависимость температуры в центре очага от времени для очагов размером больше и меньше критического практически линейная до $\tau = 1$, разогрев в момент $\tau = 1$ для $R_0 = 2.82$ равен 0.94, а для $R_0 = 2.87$ равен 1.04. Это позволяет сделать вывод о том, что оценка мощности химического источника тепла в приближенной теории сделана правильно.

Границей зоны реакции в очаге является точка, температура которой на один характерный интервал ниже, чем в центре очага. В приближенной теории за границу зоны реакции принималась точка, где $\theta = -1$ на профилях температуры, соответствующих охлаждению инертного очага. Как видно, динамика точки с $\theta = -1$ из решения инертной задачи хорошо отражает поведение зоны реакции (рис. 2.2). В момент $\tau = 1$ для очага с $R_0 < R_0^{kp}$ из решения инертной задачи $\xi_p = 0.95$, из активной – 0.98, для $R_0 > R_0^{kp}$ при $\tau = 1$ из инертной задачи $\xi_p = 1.02$, из активной – 1.01. Таким образом, критический размер зоны реакции в приближенной теории определен верно, и его можно с хорошей точностью найти из решения инертной задачи.

Рассмотрим динамику теплового баланса в зоне реакции. На рис. 2.3 показано изменение запаса тепла в зоне реакции q_s :

$$q_s(\tau) = \int_0^{\xi_p} (\theta(\xi, \tau) + \theta_n) \partial \xi.$$

Для очага с $R_0 < R_0^{kp}$ запас тепла в зоне реакции монотонно уменьшается, т.е. теплоотвод из зоны реакции больше тепловыделения в ней, очаг осты-

вает. При $R_0 > R_0^{kp}$ запас тепла до момента $\tau = 1$ убывает в основном за счет сокращения размера зоны, а затем начинает расти. Это значит, что при $\tau > 1$ тепловыделение в зоне реакции больше теплоотвода, в ней происходит накопление тепла, приводящее к тепловому взрыву.

Особенно наглядно это можно показать, сравнивая тепловыделение и теплоотвод в центральной части очага с $\xi = 1$ (см. рис. 2.1):

$$q^+ = \int_0^1 \exp(\theta/(1 + \beta\theta)) d\xi, \quad q^- = \partial\theta/\partial\xi|_{\xi=1}.$$

Вначале, при $\tau < 1$, теплоотвод в этой зоне мал, вещество нагревается в адиабатических условиях. При $\tau = 1$ для $R_0 < R_0^{kp}$ теплоотвод становится больше тепловыделения, очаг остывает; при $R_0 > R_0^{kp}$ тепловыделение в этой зоне всегда больше теплоотвода из нее, происходит воспламенение очага.

Теплоотвод с поверхности очага $(\partial\theta/\partial\xi|_{\xi=R_0})$ для очагов с $R_0 > R_0^{kp}$ и $R_0 < R_0^{kp}$ практически одинаков все время развития процесса, но тепловыделение существенно различается. Для очага с $R_0 < R_0^{kp}$ суммарное тепловыделение всегда меньше теплоотвода, а если очаг имеет размер больше критического, то тепловыделение при $\tau > 1$ становится больше теплоотвода, однако в зоне реакции равенство q_p^+ и q_p^- достигается раньше при $\tau = 1$. Это говорит о том, что слой вещества у поверхности очага не дает заметного вклада в суммарное тепловыделение, являясь практически инертным теплоизолятором зоны химической реакции.

Таким образом, все предположения, сделанные на основе оценок в приближенной теории, подтвердились результатами численного анализа.

Требуется обсуждения вопрос о вырождении очагового теплового взрыва при малых начальных перепадах температур ($\theta_{\text{н}} < 4$). В [1] вырождение связывают с влиянием химической реакции в окружающей очаг среде на характеристики процесса. Однако если учесть, что характерное время очагового воспламенения есть адиабатический период индукции, то разогрев среды за счет протекания в ней химической реакции при $\theta_i < -4$ за это время есть величина порядка $\exp(-4) < 1$. Этот разогрев достаточно мал для того, чтобы существенно повлиять на воспламенение.

Для решения этого вопроса сравним начальный запас тепла в очаге критического размера с запасом тепла в стационарной волне горения при одинаковых значениях $\theta_{\text{н}}$ (см. рис. 2.3). Видно, что при больших $\theta_{\text{н}}$ начальный запас тепла в очаге намного меньше запаса тепла в зоне прогрева волны горения. При $\theta_{\text{н}} \approx 4$ они сравниваются, поэтому при $\theta_{\text{н}} < 4$ начального запаса тепла в очаге достаточно для формирования промежуточной волны горения с максимальной температурой, равной начальной температуре очага. Этот вывод проверен численным расчетом. Для этого использовалась функция тепловыделения следующего вида:

$$W = \begin{cases} \exp(\theta/(1 + \beta\theta)), & \theta \leq 0, \\ 0 & \theta > 0. \end{cases} \quad (2.2)$$

На рис. 2.4 показаны профили температуры при различных τ для очагов размером, равным критическому, рассчитанному по формуле (2.1) для

соответствующего перепада температур. При $\theta_n = 4$ происходит образование промежуточной волны горения, при $\theta_n = 8$ очаг остывает. Найденный при $\theta_n = 8$ критический размер очага с функцией тепловыделения типа (2.2) показал, что начальный запас тепла в очаге в критических условиях существенно меньше запаса тепла в зоне прогрева волны горения. Это становится понятным, если учесть, что в критических условиях в момент $\tau = 1$ профиль температуры в зоне инертного охлаждения близок к линейному, а не к михельсоновскому профилю [4]. Поэтому критический размер очага нужно находить из условия равенства начального запаса тепла в очаге запаса тепла в сосуде критического размера задачи о несимметричном воспламенении Я. Б. Зельдовича [5] (см. рис. 2.3, кривая 2»).

Рисунки к § 2

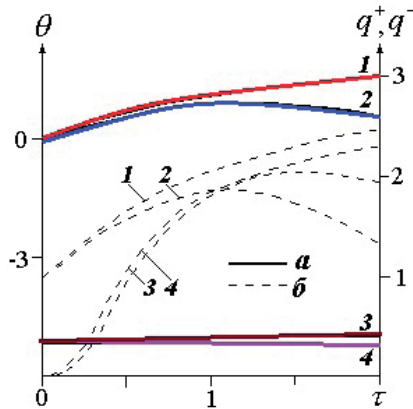


Рис. 2.1. Изменение температуры в характерных точках очага (а) и тепловой баланс в центральной части очага ($0 \leq \xi \leq 1$) (б). R_0 : 1,3–2.87; 2,4–2.82; а) 1,2 – центр очага, 3, 4 – температура поверхности химически активного и инертного очага ($\xi = R_0$); б) 1, 2 – тепловыделение, 3, 4 – теплоотвод.

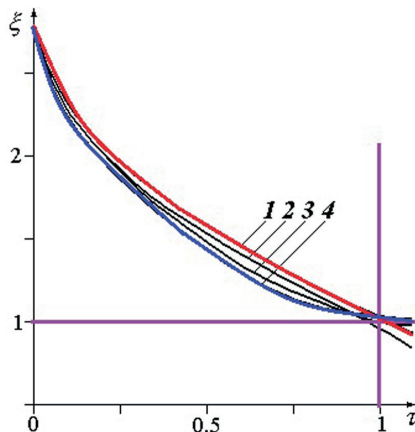


Рис. 2.2. Зависимость размера зоны реакции от времени. R_0 : 1,3–2.87; 2, 4–2.82; 1, 2 – решение задачи об охлаждении инертного очага; 3, 4 – для химически активного очага.

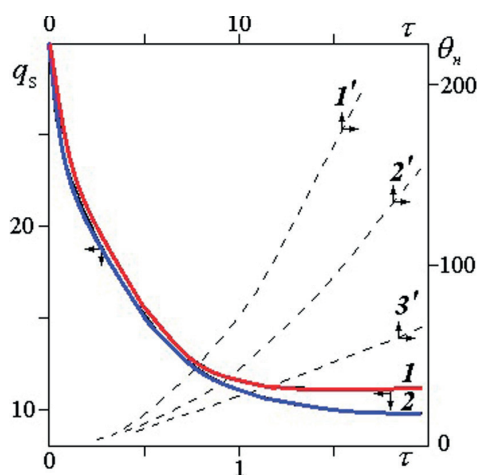


Рис. 2.3. Изменение запаса тепла в зоне реакции во времени и температуры. $1 - R_0 = 2.87$; $2 - R_0 = 2.82$; $1'$ – в зоне прогрева стационарной волны горения; $2'$ – в сосуде критического размера задачи о несимметричном воспламенении; $3'$ – в очаге критического размера.

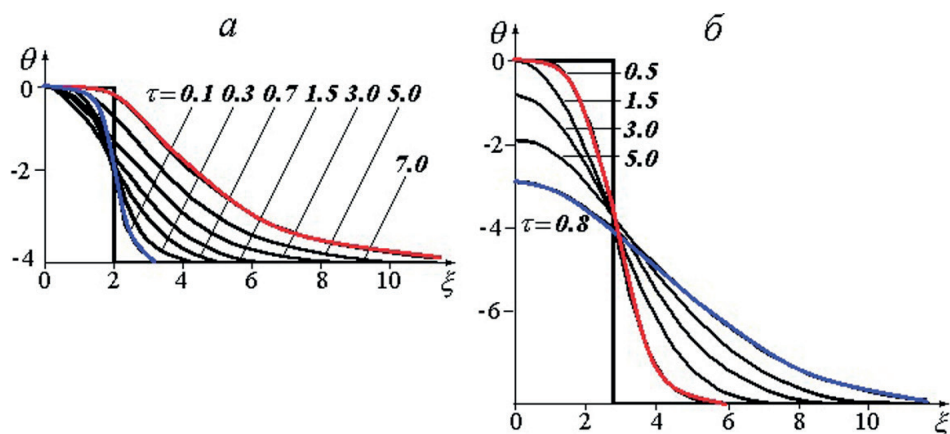


Рис. 2.4. Образование промежуточной волны горения из очага критического размера (а) и остывание очага разогрева критического размера (б) с функцией тепловыделения типа (2).

§ 3. Критические условия воспламенения системы очагов разогрева

В работе [6] на примере нитроклетчатки исследованы закономерности воспламенения системы плоских П-образных очагов разогрева с помощью численных расчетов. Определены зависимости критического значения параметра Франк-Каменецкого и времени индукции теплового взрыва от размера холодных прослоек. Но, так как расчеты проводились для конкретной системы при фиксированном значении начальной разности температур горячих и холодных областей, остался открытым вопрос о применимости полученных результатов для систем с иными кинетическими и теплофизическими характеристиками и других значений начальной разности температур.

Анализ задачи проводился с помощью приближенного метода определения критических условий воспламенения очага разогрева, предложенного в §§ 1, 2 [7]. Метод базируется на следующих характерных особенностях процесса, изложенных в § 1 [7]:

1) период индукции очагового взрыва много меньше времени тепловой релаксации очага критического размера, поэтому за время развития процесса успевает остыть лишь слой вещества у поверхности очага, а в центральной части охлаждение слабое;

2) для очагового воспламенения характерны большие начальные перепады температур очага и среды, т. е. адиабатический период индукции при начальной температуре очага T_0 должен быть много меньше, чем при температуре – среды T_n .

С учетом этих особенностей очаг разбивается на зоны реакции и инертного охлаждения. Граница между ними в начальный момент находится на стыке границ горячей и холодной зон, а с течением времени перемещается к центру очага. Закон движения границы зоны реакции определяется из решения задачи об остывании инертного очага. Критическим является условие равенства теплоотвода и тепловыделения в зоне реакции в момент $t = t_{ao}(T_0)$. Отсюда можно оценить критический размер зоны реакции $\Delta \xi_p^{kp}$ при $t = t_{ao}(T_0)$. В случае плоского очага $\Delta \xi_p^{kp} = (at_{ao}(T_0))^{1/2}$. Зная $\Delta \xi_p^{kp}$, из решения инертной задачи можно определить критический размер очага разогрева R_0^{kp} , соответственно – критическое значение параметра Франк-Каменецкого. Сравнение результатов, полученных с помощью приближенного метода, с результатами численного анализа показало, что ошибка в определении R_0^{kp} одиночного очага не превышает 5% во всем интервале изменения начальной разности температур для очагов плоской, цилиндрической и сферической симметрии.

Задача о тепловом взрыве периодической системы плоских П-образных очагов разогрева в однородной химически активной среде описывается уравнением теплопроводности с химическим источником тепла

$$\partial \theta / \partial \tau = \partial^2 \theta / \partial \xi^2 + \exp(\theta / (1 + \beta \theta)) \quad (3.1)$$

Его нужно рассматривать со следующими начальными и граничными условиями: $\tau = 0$: $\theta = 0$, при $n(2R_0 + \alpha) - R_0 \leq \xi \leq n(2R_0 + \alpha) + R_0$,

$$\theta = -\theta_n, \text{ при } R_0 + n(2R_0 + \alpha) \leq \xi \leq R_0 + \alpha + n(2R_0 + \alpha),$$

$\xi = \pm \infty$, $\partial \theta / \partial \xi = 0$, n – целое число.

Безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = (T - T_0)E / (RT_0^2), \quad \xi = r(at_{ad})^{1/2}, \quad \tau = t / t_{ad},$$

$$Fk = R_0^2 = r_0^2 / (at_{ad}), \quad \alpha = a_0 / (at_{ad})^{1/2}, \quad \beta = RT_0 / E,$$

$$t_{ad} = c\rho RT_0^2 / (Qk_0 E \exp(-E / RT_0)), \quad \theta_u = (T_0 - T_u)E / (RT_0^2),$$

где T_0 – начальная температура очага; T_u – начальная температура среды; $2r_0$ – размер очага; a_0 – толщина холодной прослойки; t – время; E – энергия активации; k_0 – предэкспонент; Q – тепловой эффект реакции; λ – коэффициент теплопроводности; c – удельная теплоемкость; ρ – плотность; a – температуропроводность; t_{ad} – адиабатический период индукции теплового взрыва; Fk – параметр Франк-Каменецкого; r – пространственная координата; R – универсальная газовая постоянная.

Решение задачи о системе инертных плоских очагов можно получить с помощью метода суперпозиции [8]. В используемых безразмерных переменных оно записывается так:

$$\begin{aligned} \theta = & -\frac{\theta_u}{2} \left(\operatorname{erfc} \frac{R_0 - \xi}{2\sqrt{\tau}} + \operatorname{erfc} \frac{R_0 + \xi}{2\sqrt{\tau}} + \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{erfc} \frac{n(2R_0 + \alpha) + R_0 + \xi}{2\sqrt{\tau}} - \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{erfc} \frac{n(2R_0 + \alpha) - R_0 + \xi}{2\sqrt{\tau}} + \right. \\ & \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{erfc} \frac{n(2R_0 + \alpha) + R_0 - \xi}{2\sqrt{\tau}} - \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{erfc} \frac{n(2R_0 + \alpha) - R_0 - \xi}{2\sqrt{\tau}} \right). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Учитывая, что $\operatorname{erfc}(x)$ быстро убывает с ростом аргумента, для расчета профиля температуры в очаге, центр которого находится в начале координат, на временах $\tau \approx 1$ можно ограничиться двумя старшими членами в правой части (3.2):

$$\theta \approx -\frac{\theta_u}{2} \left(\operatorname{erfc} \frac{R_0 - \xi}{2\sqrt{\tau}} - \operatorname{erfc} \frac{R_0 - \xi + \alpha}{2\sqrt{\tau}} \right).$$

Как показано в [7], см. §§ 1, 2 граница зоны реакции находится в точке, в которой $\theta = -1$ в решении инертной задачи. В очаге критического размера в момент $\tau = 1$ ширина зоны реакции равна единице, т.е. в точке $\xi = 1$ в инертной задаче при $\tau = 1$ $\theta = -1$. Отсюда для определения критического размера очага разогрева получается выражение

$$\frac{2}{\theta_u} = \operatorname{erfc} \frac{R_0^{sp} - 1}{2} - \operatorname{erfc} \frac{R_0^{sp} - 1 + \alpha}{2}. \quad (3.3)$$

При достаточно больших значениях α (реально при $\alpha > 1$) вкладом второго члена в правой части выражения (3.3) можно пренебречь. При этом (3.3) совпадает с полученным в §§ 1, 2 выражением для определения критического размера одиночного очага.

Результаты, полученные приближенным методом, проверены численными расчетами. Уравнение (1) решалось методом прогонки. Критические условия воспламенения определялись аналогично [6, 8]: считалось, что воспламенению соответствует монотонный рост температуры в центре очага.

На рис. 3.1 изображены графики зависимости $R_0^{kp}(a)$, рассчитанные по формуле (3.3) (1) и полученные с помощью численного счета (2). Видно, что аналитическая зависимость хорошо согласуется с результатами численных расчетов.

На рис. 3.2 показаны зависимости температур в центре очага, на границе очага и прослойки и в центре прослойки от времени в химически активном (1) и инертном (2) веществе. Видно, что значения температур в центре прослойки и на границе очага и прослойки с достаточно хорошей точностью можно определять из решения инертной задачи. Это подтверждает сделанное при приближенном анализе предположение о том, что прослойку и зону охлаждения в очаге можно рассматривать как инертные. Для $a < 1$ данное предположение не выполняется.

При малой толщине холодных прослоек время их тепловой релаксации (величина порядка a^2) становится меньше периода индукции теплового взрыва. За время развития процесса прослойки толщиной $a < 1$ полностью прогреваются. В системе происходит выравнивание температурного профиля относительно температуры, близкой к равновесной в системе инертных очагов, равной $-\theta_a/(2R_0 + a)$. Холодные вначале прослойки прогреваются к моменту $\tau = 1$ настолько сильно, что их уже нельзя считать инертными. В этом случае задача сводится к изучавшейся в [3] модели адиабатического теплового взрыва при наличии пространственной неоднородности температуры. Очаговый механизм теплового взрыва, т. е. наличие резкого различия периода индукции в очаге и вне его, при малой толщине холодных прослоек вырождается.

Расхождение аналитических и численных кривых на рис. 3.1 при малых a объясняется вырождением очагового механизма воспламенения.

Проведенные численные исследования задачи (3.1) подтвердили гипотезу, что критические условия воспламенения системы очагов, как и в случае одиночного очага, определяются равенством теплоотвода q^- и тепловыделения q^+ в центральной области очага, размером $\Delta\xi = 1$ в момент $\tau \approx 1$:

$$q^+ = \int_0^1 \exp(\theta/(1 + \beta\theta)) d\xi, \quad q^- = -\partial\theta/\partial\xi|_{\xi=1}$$

На рис. 3.3 представлены графики зависимостей $q^+(\tau)$ и $q^-(\tau)$. В случае $R_0 > R_0^{kp}$ тепловыделение в зоне $0 \leq \xi \leq 1$ всегда больше теплоотвода из нее, температура в центре монотонно растет, происходит воспламенение очага. При $R_0 < R_0^{kp}$ теплоотвод при $\tau < 1$ меньше тепловыделения, температура в центре очага растет, затем теплоотвод становится больше тепловыделения, температура в центре очага начинает падать. После того как прогреется прослойка между очагами, тепловыделение становится вновь больше теплоотвода, происходит задержанное воспламенение очага. Время, в течение которого $q^+ < q^-$, существенно зависит от размера холодных прослоек. При малых a время задержки воспламенения есть величина порядка нескольких $t_{ao}(T_0)$, при больших a – порядка $t_{ao}(T_0)$.

Теория горячих точек была использована для объяснения воспламенения вещества в тех случаях, когда энергия, требуемая для инициирования, намного меньше необходимой для равномерного прогрева вещества до вы-

сокой температуры. Проведенный в работе анализ показал, что тепловое взаимодействие очагов становится существенным, когда усредненная температура в системе близка к начальной температуре очагов T_0 , т. е. в условиях значительного начального нагрева всего вещества. В этом плане больший интерес представляет задача о двух очагах в неограниченной среде. Она позволяет проанализировать наиболее характерные черты теплового взаимодействия очагов при сохранении основных особенностей очагового воспламенения, так как равновесная температура в соответствующей инертной задаче равна начальной температуре среды. Проведенный с помощью предложенного в §§ 1, 2 приближенного метода анализ данной задачи показал, что критический размер очагов зависит от толщины прослойки между ними a_0 , если $a_0 < (at_{ao}(T_0))^{1/2}$. При $a_0 > (at_{ao}(T_0))^{1/2}$ тепловое взаимодействие не существенно, критический размер каждого из очагов определяется из задачи об одиночном очаге. Этот результат совпадает с полученным в работе [9]. Характерным временем и в этом случае является $t_{ao}(T_0)$. Зависимость $R_0^{kp}(a)$ аналогична найденной для системы очагов. При $a \rightarrow 0$ критический размер каждого из двух очагов стремится к половине величины критического размера одиночного очага разогрева в неограниченной среде.

Рисунки к § 3

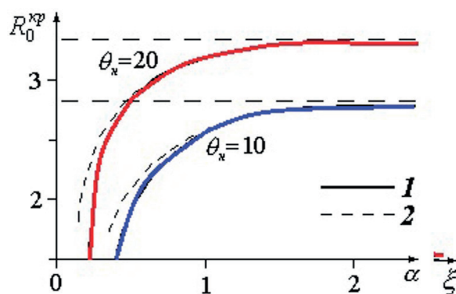


Рис. 3.1. Зависимость критического размера очагов от толщины холодных прослоек.

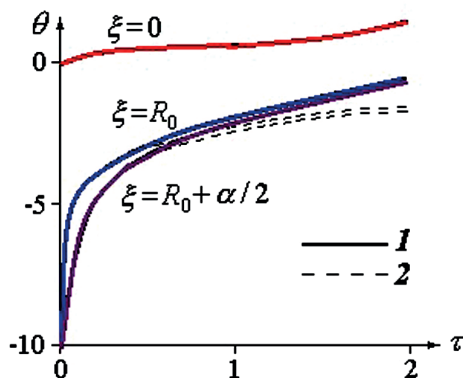


Рис. 3.2. Изменение температуры во времени в характерных точках системы; $\theta_n = 10$, $R_0 = 2.52$, $a = 0.44$

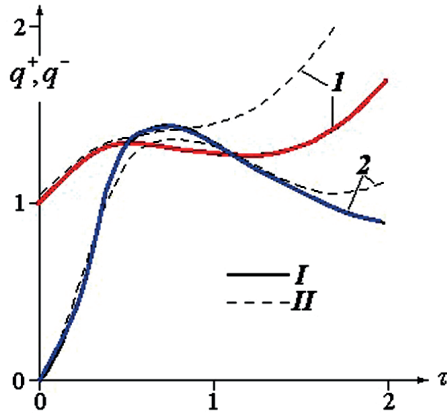


Рис. 3.3. Тепловой баланс в центральной зоне очага ($0 \leq \zeta \leq 1$) при $R_0 = R_0^{kp}$, $a = 0.48$, $\theta_n = 10$ (I) и $R_0 = R_0^{kp}$, $a = 0.44$, $R_0 = 2.52$, $\theta_n = 10$ (II). 1 – тепловыделение; 2 – теплоотвод.

Выводы к главе 2

Предложен метод приближенного расчета критического размера очага разогрева, основанный на разбиении нагретой области на зоны реакции и инертного охлаждения.

Показано, что критический размер очага определяется из условия равенства теплоотвода и тепловыделения в зоне реакции в момент $t = t_{ad}$ – адиабатический период индукции теплового взрыва $t_{ad} = c_p R T_0^2 / Q k_0 E \exp(-E/RT_0)$.

В момент $t = t_{ad}$ размер зоны реакции $\Delta \xi_p^{kp}$ должен быть больше: $\Delta \xi_p^{kp} > 1$ для плоского очага, $\Delta \xi_p^{kp} > \sqrt{2}$ для цилиндрического очага, $\Delta \xi_p^{kp} > \sqrt{3}$ для сферического очага.

Проведенный с помощью предложенного приближенного метода анализ задачи о критических условиях воспламенения системы очагов разогрева показал, что критический размер очагов зависит от толщины прослойки между ними a_0 , если $a_0 < (at_{ad}(T_0))^{1/2}$. При $a_0 > (at_{ad}(T_0))^{1/2}$ тепловое взаимодействие несущественно, критический размер каждого из очагов определяется из задачи об одиночном очаге.

Литература к главе 2

1. Merzhanov A. G. On critical conditions for thermal explosion of a hot spot. 1966, Comb. Flame, V. 9, N 3, P. 341–350.
2. Вилунов В. Н., Буркина Р. С. II Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка. ИХФ АН СССР, 1980. С. 18.
3. Мержанов А. Г., Алдушин А. П., Каспарян С. Г. Тепломассообмен в химически реагирующих средах. Минск: Наука и техника. 1980. С. 30.
4. Зельдович Я. В., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 652 с.
5. Алдушин А. П. Неадиабатические волны горения конденсированных систем с диссоциирующими продуктами реакции, Физика горения и взрыва, 1984, № 3, С. 10–21.
6. Ананьев А. В., Земских В. И., Лейпунский О. И. О тепловом самовоспламенении системы горячих очагов, ФГВ, 1983, Т. 19, № 4, С. 49–55.
7. Сеплярский Б. С. Афанасьев С. Ю. К теории очагового теплового взрыва. Химическая физика, 1989, Т. 8, № 5, С. 646–651.
8. Пехович А. И., Жидких В. М. Расчеты теплового режима твердых тел. – Л.: Энергия, 1976.
9. Zaturka M. B. Thermal explosion of interacting hot spots, 1975, Comb. Flame, V. 25, № 1, P. 25–32.

Глава 3. Горение конденсированных веществ. Конвективно-кондуктивный механизм

В настоящей главе предложен конвективный механизм для объяснения аномально высоких скоростей горения, обнаруженных в системах, считающихся «безгазовыми», титан + сажа и титан + сажа + полистирол в условиях одномерной фильтрации примесных газов. Анализ доступных экспериментальных и теоретических данных показал, что в условиях примесного газовыделения может реализоваться конвективный механизм. Его причиной является движение слоя расплава одного из реагентов под действием разности давлений примесных газов. Сформулированы физические и математические модели конвективного горения «безгазовых» систем. Установлено, что возникновение ускоряющей волны горения требует наличия свободного объема, не занятого образцом. Получены аналитические выражения для вычисления средней скорости конвективного горения. Анализ модели, развитой в данной главе, позволил объяснить различия в горении «безгазовых» систем в условиях спутной, встречной и билатеральной фильтрации примесных газов. Показано, что в зависимости от организации процесса горения разница давлений примесных газов до и после фронта горения может как ускорить, так и замедлить проникновение расплава в исходный образец, что приводит к изменению скорости горения. Оценки ширины зоны прогрева показали, что выделение примесных газов в зоне прогрева происходит в первую очередь за счет десорбции газов и паров с поверхности частиц наиболее дисперсного реагента. С помощью этой новой модели горения дано объяснение повышению скорости горения «безгазовых» систем, наблюдаемому при термовакуумной обработке и уменьшении диаметра образца. На основе конвективно-кондуктивной теории горения (ККТГ) гетерогенных конденсированных систем предложено использовать откачку образца для контроля процесса синтеза.

Конвективный механизм горения был первоначально предложен для объяснения аномально высокой скорости горения, обнаруженной при сжигании «безгазовых» систем титан + сажа, а также титан + сажа + полистирол в условиях одномерной фильтрации примесных газов. Анализ имеющихся экспериментальных и теоретических работ показал, что в условиях примесного газовыделения конвективный механизм горения может быть обеспечен движением слоя расплава одного из реагентов под действием перепада давления примесных газов. Установлено, что для реализации ускоряющегося режима горения необходимо наличие свободного объема, не занятого шихтой. Показано, что на начальном этапе горения, а также при величине свободного объема, превышающем объем образца, скорость фронта и давление газа возрастают по экспоненциальному закону. Получены аналитические выражения для расчета средней скорости конвективного горения. Исследования сформулированной в работе модели позволили объяснить наблюдаемые в экспериментальных условиях различия в закономерностях горения «безгазовых» систем в условиях встречной, спутной, двухсторонней фильтрации примесных газов.

§ 1. Конвективное горение в процессах высокотемпературного синтеза

В настоящее время принято считать, что горение смесей металлов (титан, цирконий, гафний, молибден) с неметаллами (углерод, бор, кремний) происходит в конденсированной фазе, а примесные газы, выделяющиеся при горении, практически не оказывают влияние на закономерности распространения фронта реакции, на состав и структуру конечных продуктов. Такая точка зрения является результатом экспериментов по горению этих систем в бомбе постоянного давления, выполненных основоположниками этого направления А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской, В. М. Шкиро [1, 2, 3], в которых было показано, что скорость горения не зависит от давления газа в широком диапазоне его изменения. Поэтому данный тип горения получил название «безгазового», а сами системы — «безгазовых». Эти же авторы обратили внимание на те реакции горения, в которых температура плавления одного из исходных реагентов ниже температуры горения. Это непосредственно означает, что в горении может участвовать расплав, например, исходного реагента.

В этой связи интересно рассмотреть безгазовую реакцию между двумя различными твердыми порошками (например, $Ta + C$, так называемые медленно горящие системы). Известно, что в системе $Ta + C$ скорость формирования карбида определяется скоростью твердофазной диффузии углерода в тантал. Температура горения порошков тантала в углероде ниже той, при которой может возникнуть расплав. Температура горения в системе углерод + тантал составляет 2750 К, а температура плавления жидкой фазы, эвтектики, составляет 4153 К [2]. Отметим, что в точках контакта реагентов, образующийся продукт становится своеобразным запирающим слоем, который подавляет дальнейшую реакцию. Молекулы начальных веществ должны проникнуть через слой продукта, чтобы прореагировать. Поскольку диффузия в твердом теле — очень медленный процесс, реакции в твердой фазе заканчиваются и практически проходят до конца уже в начальные интервалы времени. Чтобы ускорить такие реакции, их проводят при высоких температурах (обычно в печах при $> 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), поскольку с повышением температуры процесс диффузии ускоряется. Реакции в печах длятся в течение многих часов. Кроме того, чтобы увеличить поверхность контакта реагентов, их перерабатывают в ультрадисперсные порошки и проводят реакцию при непрерывном смешении и измельчении, чтобы разрушить барьерный слой продукта (механическая активация [3]).

Нужно отметить, что существует способ получения карбида тантала в графитовом тигле, содержащем тантал, углерод и расплав алюминия или металлов группы железа вместо алюминия при температуре до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученный продукт обрабатывают кислотой для растворения образовавшихся карбидов алюминия или железа. Этот метод представляет интерес по следующей причине. Расплав металла специально вводят в систему $Ta + C$, чтобы улучшить условия теплообмена и ускорить процесс диффузии. Как показано в этой главе, в системе $Ti + C$ (так называемая быстро горящая

система), в которой температура плавления титана ниже, чем температура горения, сама реакция обеспечивает возникновение расплава, который в свою очередь приводит к увеличению как поверхности контакта реагентов, так и скорости диффузии, а также обеспечивает быстрый предварительный нагрев непрореагировавших слоев.

Более поздние исследования показали, что при горении «безгазовых» систем все же выделяется небольшое количество примесных газов (30÷60 кубических сантиметров на грамм смеси [4]). Оказалось также, что процессы выделения примесных газов приводят к понижению скорости горения за счет нарушения сплошности образцов. На основании проведенных экспериментальных и теоретических исследований можно было ожидать, что горение этих смесей в условиях одномерной фильтрации примесных газов, когда образец помещен в газонепроницаемую оболочку, например, трубку, будет происходить так же, как и в бомбе постоянного давления. Действительно, оценки изменения температуры горения, проведенные с помощью теории фильтрационного горения [5], показали, что даже в условиях спутной фильтрации примесных газов, когда подъем температуры максимальный, изменение не превышает нескольких градусов. Эти выводы подтверждали также результатами исследований горения конденсированных систем с газифицирующими добавками, выполненных численными методами [6]. Однако эксперименты по сжиганию «безгазовой» системы титан + сажа в условиях одномерной фильтрации примесных газов дали неожиданные результаты [7]. Оказалось, что скорость горения аномально возрастает, когда примесный газ может фильтроваться только через исходную смесь (спутная фильтрация). В работе [8] для системы титан + сажа + полистирол, с помощью четырех термопар, помещенных в образец, было определено изменение во времени скорости распространения фронта реакции. Оказалось, что во всех режимах сжигания скорость фронта непрерывно увеличивается. Для встречной (газ может фильтроваться только через конденсированные продукты) и двусторонней (газ может фильтроваться как через конденсированные продукты, так и через исходную смесь) фильтрации скорость фронта увеличивается в 2–2.5 раза. Совершенно по-другому происходит горение в режиме спутной фильтрации, когда скорость фронта за время сгорания образца (0.5 сек) увеличивается в тридцать раз и достигает значений 90 см/сек. Само горение носит нестационарный характер, типичный для конвективного горения [9]. Увеличение скорости фронта авторы [7] объясняли наличием слоя жидкого титана, движущегося под действием давления примесных газов. Однако ошибочное предположение авторов [7] о том, что примесный газ выделяется перед слоем расплава, противоречит предыдущему утверждению. В этом случае давление примесного газа было бы выше перед слоем расплава, что замедляло бы, а не ускоряло процесс горения. Имеющиеся в [7,8] экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что примесный газ выделяется за слоем расплава.

В рамках существующих представлений о механизмах «безгазового» горения, основанных на кондуктивной передаче тепла, не удастся объяснить факт увеличения более чем на порядок скорости распространения фронта реакции в режиме спутной фильтрации по сравнению со скоростью горения

этой же смеси в бомбе постоянного давления. Эти данные, как показали результаты исследований процесса горения конденсированных систем с газифицирующими добавками, выполненные численными методами [6], нельзя объяснить также конвективным переносом тепла фильтрующимся газом. Это означает, что единственным механизмом переноса тепла, позволяющим обеспечить такие высокие скорости горения, является конвективный перенос тепла слоем расплава под действием перепада давлений примесных газов. Действительно, для стехиометрической смеси титан + сажа доля плавящегося компонента составляет 80% от общей массы смеси, а давление примесных газов в порах образца при температурах реакции может достигать нескольких сот атмосфер. О реальности такого механизма распространения волны горения свидетельствует и тот факт, что для системы тантал + сажа, горящей по твердофазному механизму, скорость горения практически не зависит от направления фильтрации примесных газов [7]. Отметим, что в отличие от конвективного горения порохов [9] в данном случае газ играет роль источника давления, а сам конвективный перенос тепла обеспечивается слоем расплава.

Такие принципиальные вопросы, как необходимые и достаточные условия реализации конвективного горения «безгазовых» смесей, механизмы, обеспечивающие положительную обратную связь между скоростью горения и давлением примесного газа, пределы увеличения скорости горения, к настоящему времени были совершенно не изучены и впервые были рассмотрены одним из авторов этой книги.

Список обозначений

M_g – мгновенное значение массы газа за фронтом реакции;

l_0 – длина области, не заполненной шихтой;

l_1 – расстояние от газонепроницаемой крышки до фронта реакции;

t – время;

u – скорость фронта реакции;

u_{cond} – скорость распространения фронта при кондуктивном механизме передачи тепла;

K – коэффициент пропорциональности в законе горения;

r – плотность исходной шихты;

m – пористость исходной шихты;

m_1 – пористость конденсированных продуктов;

m – масса газа, образующаяся при сгорании одного грамма шихты;

R – универсальная газовая постоянная;

P_{gc} – давление газа за фронтом реакции;

P_{in} – начальное давление газа в реакторе;

P_{gmax} – давление газа за фронтом реакции, рассчитанное в предположении, что весь выделяющийся газ остается в порах сгоревшего образца;

T_{in} – начальная температура;

T_c – температура конденсированных и газообразных продуктов реакции;

\bar{P}_{gc} – безразмерное давление газа за фронтом реакции;

\bar{P}_E – безразмерное давление в реакторе (образец + свободный объем) после сгорания всего образца;

P_{in} – безразмерное начальное давление газа в реакторе;

τ – безразмерное время;

τ_c – безразмерное время сгорания образца;

\bar{l}_0 – безразмерная длина области, не заполненной шихтой;

\bar{l}_1 – безразмерное расстояние от газонепроницаемой крышки до фронта реакции;

\bar{u} – безразмерная скорость горения;

\bar{u}_{med} – средняя безразмерная скорость горения;

\bar{u}_{cond} – безразмерная скорость распространения фронта при кондуктивном механизме передачи тепла;

\bar{u}_{max} – безразмерная максимальная скорость горения.

В данном параграфе сформулированы физическая и математическая модели конвективного горения «безгазовых» систем в условиях направленной фильтрации примесных газов, а также проведен их анализ с помощью приближенных аналитических и численных методов. В основу физической модели конвективного горения были положены данные экспериментальных исследований [7, 8].

В трубчатый реактор, закрытый с одного из торцов газонепроницаемой крышкой (рис. 1.1), помещается исходная шихта с плотностью ρ_0 и пористостью m . Протяженность области, занятой шихтой, равна L , а свободного объема – l_0 . Инициирование процесса горения производится со стороны крышки, после чего по исходной смеси распространяется фронт реакции. Считается, что в результате взаимодействия исходных реагентов выделяется тепло (Q – на грамм смеси) и примесный газ μ_1 грамм на грамм смеси. Предполагается, что температура горения выше температуры плавления хотя бы одного из реагентов, но ниже температуры плавления конечных продуктов. Примесный газ выделяется за слоем расплава металла. Слой расплава в данном рассмотрении является газонепроницаемым и полностью перекрывает сечение реактора, хотя в реальности расплав может возникать и в виде, например, капель. Газопроницаемость конечных продуктов на несколько порядков выше газопроницаемости исходной шихты. Перемещение слоя расплава, определяющего скорость движения фронта, происходит под действием разности давлений газа в исходной шихте и продуктах реакции. Такая модель процесса позволяет учесть влияние на процесс горения свободного объема, не занятого шихтой (например, подводящих трубок, гнезд под датчики и других пустот), всегда имеющего место в реальных экспериментах.

Для математического описания процесса конвективного горения «безгазовых» систем необходимо совместное рассмотрение уравнения баланса массы газа в сгоревшей части образца и уравнения, связывающего скорость фронта реакции с перепадом давлений, а также уравнения состояния газа. Так как предполагается, что механизм распространения зоны превращения кондуктивно-конвективный, а изменение скорости фронта определяется увеличением скорости движения слоя расплава, то для решения поставленной задачи достаточно установить закон изменения давления примесного газа за зоной реакции. Тогда процесс горения нужно анализировать в масштабе длины слоя шихты. В этом масштабе распределения температуры и глубины превращения в образце носят ступенчатый характер:

$T = T_{in}$ $\eta = 0$, – в исходном веществе

$T = T_c = T_{in} + Q/c$ $\eta = 1$, – в конденсированных продуктах реакции.

Система уравнений, описывающая процесс горения:

$$\frac{dM_g}{dt} = u\rho_0(1-m)\mu_1 \quad (1.1)$$

$$\frac{dl_1}{dt} = u = u_{cond} + u_{conv} = u_{cond} + k(P_{gc} - P_{in}) \quad (1.2)$$

$$M_g = l_0\rho_g + (l_1 - l_0)\rho_g m_1 \quad (1.3)$$

$$\rho_g = \frac{P_{gc}}{RT_c} \quad (1.4)$$

$$T_c = T_{in} + \frac{Q}{C} \quad (1.5)$$

Начальные условия

$$t = 0: l_1 = l_0; u = u_{cond}; P_{gc} = P_{in}, \quad (1.6)$$

В соответствии с данными экспериментов [4, 7, 8] будем полагать, что масса примесного газа много меньше массы исходной шихты, т.е. $\rho_0(1-m)\mu_1 \ll \rho_0(1-m)$ или $\mu \ll 1$, а максимальное давление которое может создать примесный газ в порах образца, намного больше начального

$$\rho_0(1-m)\mu_1 RT_c / m_1 = P_{gmax} \gg P_{in}$$

Здесь: M_g – мгновенное значение массы газа за фронтом реакции, l_0 – длина области, не заполненной шихтой, l_1 – расстояние от газонепроницаемой крышки до фронта реакции, t – время, u – скорость фронта реакции, u_{cond} – скорость распространения фронта при кондуктивном механизме передачи тепла; K – коэффициент пропорциональности в законе горения, ρ_0 , m – плотность и пористость исходной шихты, m_1 – пористость конденсированных продуктов, μ_1 – масса газа, образующаяся при сгорании одного грамма шихты, R – универсальная газовая постоянная, P_{gc} – давление газа за фронтом реакции, P_{in} – начальное давление газа в реакторе, P_{gmax} – давление газа за фронтом реакции, рассчитанное в предположении, что весь выделяющийся газ остается в порах сгоревшего образца, T_{in} – начальная температура, T_c – температура конденсированных и газобразных продуктов реакции.

При выводе равенства (1.3) считали, что отсутствует распределение давления в сгоревшей части образца. Такое предположение основано на об-

наруженной в экспериментах [7,8] высокой газопроницаемости конечных продуктов.

Как видно из уравнения (1.2), скорость горения равна сумме двух составляющих: кондуктивной, экспоненциально зависящей от температуры горения, и конвективной, определяемой разностью давлений перед расплавом и за его слоем. Возможность представления скорости горения в виде суммы таких составляющих была показана в работе [10] при исследовании процесса зажигания пористых веществ потоком фильтрующегося газа.

Пропорциональность скорости движения слоя расплава u_{conv} перепаду давлений следует из линейной формы закона фильтрации Дарси $u_{conv} = k_1 \frac{\partial P}{\partial x} \approx k_1 \frac{\Delta P}{\Delta x}$, где k_1 – коэффициент фильтрации, Δx – толщина слоя расплава, а $\Delta P = P_{gc} - P_{in}$. Имеющиеся экспериментальные данные [8, 11] позволяют сделать вывод о постоянстве толщины слоя расплава. Тогда закон движения фронта реакции принимает форму (1.2).

Действительно, как показано в [11], деформация горящего образца из смеси титана и сажи под действием внешней нагрузки происходит в зоне химического превращения, где имеется расплав металла, а зависимость удлинения от времени близка к линейной зависимости. Эти факты позволяют сделать вывод о постоянстве толщины слоя расплава. Об этом же свидетельствует факт пропорциональности скорости горения давлению газа за фронтом реакции в режиме двусторонней фильтрации [8].

Проводя дифференцирование и приводя подобные члены в левой части уравнения (1.1), с учетом (1.2), (1.3), (1.4) имеем

$$-\frac{dP_{gc}}{dt} \left(\frac{l_0}{RT_c} + l_1 \frac{m_1}{RT_c} - l_0 \frac{m_1}{RT_c} \right) = u(\rho_0(1-m)\mu_1 - \frac{P_{gc}}{RT_c} m_1) \quad (1.7)$$

На начальном этапе развития процесса горения, когда длина сгоревшего слоя мала $l_1 - l_0 \leq l_0$ и $P_{gc} \ll P_{gmax}$ для скорости горения u и давления газа за фронтом расплава P_g , с можно получить следующие выражения:

$$P_{gc} - P_{in} = u_{cond} / K * (\exp(tKm_1P_{gmax}/l_0) - 1) \quad (1.8)$$

$$u = u_{cond} \exp(tKm_1P_{gmax}/l_0) \quad (1.9)$$

Из (1.8), (1.9) видно, что на начальном этапе развития конвективного горения перепад давления и скорость распространения зоны реакции растут по экспоненциальному закону, а характерное время развития конвективного горения, когда скорость горения увеличивается в e раз, равно $t_* = l_0 / Km_1P_{gmax}$. Если l_0 , P_{max} могут быть определены из независимых экспериментов, то величина K может быть найдена только из экспериментов по сжиганию шихты в условиях направленной фильтрации примесных газов.

Для удобства численного анализа, уменьшения числа независимых переменных и общности полученных результатов систему (1.2), (1.7) приводили к безразмерному виду.

$$\frac{d\bar{P}_{gc}}{d\tau} \left(\frac{\bar{l}_0}{\bar{m}_1} + \bar{l}_1 - \bar{l}_0 \right) = (1 - \bar{P}_{gc}) \bar{u} \quad (1.10)$$

$$\bar{l}_1 = \int_0^{\tau} \bar{u} d\tau + \bar{l}_0 \quad (1.11)$$

$$\bar{u} = \bar{u}_{cond} + (P_{gc} - P_{in}) \quad (1.12)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0: \bar{l}_1 = \bar{l}_0; \bar{P}_{gc} = \bar{P}_{in}; \bar{u} = \bar{u}_{cond} \quad (1.13)$$

Используемые безразмерные переменные и параметры:

$$\bar{P}_{gc} = \frac{P_{gc}}{P_*}, \quad P_* = P_{g \max}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad t_* = \frac{L}{KP_{g \max}}, \quad \bar{l}_0 = \frac{l_0}{L}, \quad \bar{l}_1 = \frac{l_1}{L}, \quad \bar{u} = \frac{u}{L/t_*}.$$

Область изменения искомых величин и параметров:

$$0 > \bar{P}_{gc} < 1, \quad 0 < \bar{u} < 1 + \bar{u}_{cond}, \quad \bar{l}_0 < \bar{l}_1 < 1 + \bar{l}_0$$

Проанализируем предельные случаи:

При либо $\bar{l}_0 \gg 1$ на начальной стадии процесса горения, когда выполняются следующие неравенства $\bar{l}_1 - \bar{l}_0 \ll \frac{\bar{l}_0}{m_1}$, $\bar{P}_{gc} \ll 1$, уравнение (1.10) принимает вид

$$\frac{d\bar{P}_{gc}}{d\tau} \cdot \frac{\bar{l}_0}{m_1} = \bar{P}_{gc} - \bar{P}_{in} + \bar{u}_{cond} \quad (1.14)$$

Интегрируя (1.14), получим

$$\bar{P}_{gc} - \bar{P}_{in} = \bar{u}_{cond} \left(\exp\left(\frac{m_1}{\bar{l}_0} \tau\right) - 1 \right) \quad (1.15)$$

Подставляя (1.15) в (1.11), (1.12) имеем

$$\bar{u} = \bar{u}_{cond} \exp\left(\frac{m_1}{\bar{l}_0} \tau\right) \quad (1.16)$$

$$\bar{l}_1 - \bar{l}_0 = \frac{\bar{l}_0}{m_1} \bar{u}_{cond} \left(\exp\left(\frac{m_1}{\bar{l}_0} \tau\right) - 1 \right) = \frac{\bar{l}_0}{m_1} (\bar{u} - \bar{u}_{cond}) \quad (1.17)$$

Для малых значений свободного объема $\bar{l}_0 \ll 1$ возможен другой предельный случай: размер сгоревшей области много больше \bar{l}_0 ($\bar{l}_1 - \bar{l}_0 \gg \bar{l}_0$). Тогда практически весь примесный газ находится в порах образца, а давление газа и скорость фронта стремятся к своим максимально возможным значениям:

$$\bar{P}_{gc} \rightarrow 1, \quad \bar{u} \rightarrow 1 + \bar{u}_{cond}.$$

Наряду с приближенным анализом проводилось численное решение исходной системы уравнений. Численным счетом определяли область применимости результатов приближенного анализа, а также находили полную картину развития во времени конвективного режима горения «безгазовых» систем.

На рис. 1.2 а, 1.2 б показано изменение во времени скорости распространения зоны реакции для различных значений параметра \bar{l}_0 . Как видно из рисунка, при малых значениях \bar{l}_0 ($\bar{l}_0 \leq 0.5$) этап быстрого (экспоненциального) роста скорости горения заканчивается выходом на режим с медленно меняющейся скоростью. Численное значение этой скорости близко к максимально возможному значению

$$\bar{u}_{\max} = (\bar{P}_E - \bar{P}_{in}) + \bar{u}_{cond},$$

где \bar{P}_E – давление в реакторе (образец + свободный объем) после сгорания всего образца

$$\bar{P}_E = \frac{1 + \bar{l}_0 / m_1 * \bar{P}_{in}}{1 + \bar{l}_0 / m_1} \approx \frac{1}{1 + \bar{l}_0 / m_1}$$

Для больших \bar{l}_0 ($\bar{l}_0 \geq 1$) процесс горения происходит с непрерывно увеличивающейся скоростью. На кривой \bar{u} от τ отсутствует точка перегиба, как это имело место при $\bar{l}_0 < 0.5$. Этот факт означает, что при $\bar{l}_0 > 1$ в процессе горения увеличивается не только скорость фронта, но и ускорение $\frac{d\bar{u}}{d\tau}$.

Для того, чтобы определить область реализации экспоненциального роста скорости горения, строили зависимость логарифма отношения \bar{u} / \bar{u}_{cond} от τ (рис. 1.3 а, 1.3 б). Там же для различных значений параметра \bar{l}_0 приведены зависимости $\ln(\bar{u} / \bar{u}_{cond})$ от τ , следующие из формулы (1.16). Теоретические зависимости имеют вид прямых линий с наклоном m_1 / \bar{l}_0 . Как видно из рисунка, при $\bar{l}_0 < 0.5$, совпадение теоретической и расчетной кривой имеет место только на начальном этапе процесса горения. При $\bar{l}_0 > 0.5$ расчетная скорость тоже отличается от прямой линии, но максимальное отклонение не превышает 20%.

Обычно в экспериментах измеряют полное время сгорания образца τ_c , а затем, зная его длину, находят среднюю скорость горения (см. [7, 8]). Аналогичным образом определяли среднюю скорость горения и мы. Из численных расчетов находили полное время сгорания образца τ_c , а затем и среднюю скорость горения \bar{u}_{med} (рис. 1.4, кривая 1)

$$\bar{u}_{med} = 1 / \tau_c$$

Также использовали приближенный метод нахождения средней скорости горения \bar{u}_{med} . Для этого предполагали, что зависимость скорости от времени описывается выражением (1.16). Тогда время сгорания образца равно

$$\tau_{ct} = \frac{\bar{l}_0}{m_1} \ln \left(\frac{m_1}{\bar{u}_{cond} \bar{l}_0} + 1 \right), \quad (1.18)$$

а средняя скорость горения

$$\bar{u}_{medt} = \frac{1}{\tau_{ct}} = \frac{m_1}{\bar{l}_0 \ln \left(\frac{m_1}{\bar{u}_{cond} \bar{l}_0} + 1 \right)}, \quad (1.19)$$

Очевидно, что формула (1.19) применима только для больших значений \bar{l}_0 ($\bar{l}_0 > 1$), когда на зависимости $\bar{u} = \bar{u}(\tau)$ отсутствует точка перегиба. Так как средняя скорость фронта должна быть меньше ее максимального значения \bar{u}_{\max} , то математически условие применимости формулы (1.19) можно сформулировать так

$$\bar{u}_{medt} < \bar{u}_{\max} = \bar{u}_{cond} + (\bar{P}_E - \bar{P}_{in})$$

Для малых значений \bar{l}_0 ($\bar{l}_0 \leq 1$) предполагается следующий приближенный способ нахождения \bar{u}_{medt} . Весь процесс горения разбивается на два этапа. На первом этапе скорость горения экспоненциально возрастает в соответ-

ствии с формулой (1.16). Длительность этого этапа τ_1 определяется из равенства

$$\bar{u}_{cond} \exp \left(\frac{m_1}{\bar{l}_0} \tau_1 \right) = \bar{u}_{max} = (\bar{P}_E - \bar{P}_{in}) + \bar{u}_{cond},$$

На втором скорость горения \bar{u}_2 считается постоянной и равной ее максимальному значению в системе

$$\bar{u}_2 = (\bar{P}_E - \bar{P}_{in}) + \bar{u}_{cond}.$$

Длина сгоревшей части $(\bar{l}_{11} - \bar{l}_0)$ за τ_1 равна

$$\bar{l}_{11} - \bar{l}_0 = \bar{u}_{cond} \frac{\bar{l}_0}{m_1} \left(\exp \left(\frac{m_1}{\bar{l}_0} \tau_1 \right) - 1 \right) = \frac{\bar{l}_0}{m_1} (\bar{P}_E - \bar{P}_{in})$$

Тогда длительность второго этапа τ_2 равна

$$\tau_2 = (\bar{l}_{11} - \bar{l}_0) / \bar{u}_2$$

Окончательно для средней скорости горения образца имеем

$$\bar{u}_{med} = 1 / (\tau_1 + \tau_2) \quad (1.20)$$

Численные расчеты показали, что при изменении \bar{l}_0 в диапазоне $0.025 < \bar{l}_0 < 30$ ошибка в определении \bar{u}_{med} по формуле (1.20) не превышает 15%.

Результаты численных расчетов \bar{u}_{med} и по формулам (1.19), (1.20) показаны на рис. 1.4. При $\bar{l}_0 \geq 1$ результаты расчетов \bar{u}_{med} по формулам (1.19) и (1.20) отличаются не более чем на 20%, а при $\bar{l}_0 \geq 5$ не более чем на 5%. Таким образом, при $\bar{l}_0 \geq 1$ основные закономерности конвективного горения достаточно хорошо описываются формулами (1.15), (1.16), (1.17).

Проведенное теоретическое исследование позволяет не только объяснить экспериментальные результаты [7, 8], но и рассчитать некоторые параметры, которые невозможно было определить в экспериментах. Например, величину параметра \bar{l}_0 , а также динамику изменения давления газа в спутном режиме фильтрации.

Поскольку в экспериментах наиболее точно определяемой величиной является средняя скорость горения \bar{u}_{med} , а данные по значениям этой величины имеются как в [7] так и в [8], то именно эта величина была использована при сравнении закономерностей горения для различных режимов сжигания образцов. Вследствие различных отношений объемов газоприемной камеры к объему образца в [7, 8] авторы предлагают анализировать результаты каждой работы отдельно, а затем дать объяснение разницы с позиций изложенной выше теории конвективного горения «безгазовых» систем.

Начнем с анализа результатов [8], так как в этой работе имеются данные не только по \bar{u}_{med} , но и для $u(\tau)$. Для режимов встречной и двусторонней фильтрации значение безразмерного параметра \bar{l}_0 легко вычисляется из экспериментальных данных и составляет ≈ 10 . Затем оценим значение безразмерного параметра \bar{u}_{cond} . Для этого рассчитаем максимальное давление газа в порах сгоревшего образца. Принимая удельное газовыделение равным $30 \text{ см}^3/\text{г}$ [7], а пористость $m = 0.5$, для температуры горения 3000 К, харак-

терной для смеси $Ti + C$, имеем $P_{\max} = 600$ атм. Учитывая, что конвективная составляющая скорости горения становится равной кондуктивной при $P_c = 15$ атм [8], для \bar{u}_{cond} получим $\bar{u}_{cond} = \frac{K * 15}{K * 600} = 0.025$. Для $l_0 = 10$, расчетная скорость горения возрастает в 3 раза, экспериментальные данные [8] дают близкий результат $u(l_0 + l_1) / u_{cond} = 2 - 2.5$.

Для спутного режима горения экспериментальные методы не позволяют измерить значение параметра \bar{l}_0 , наиболее сильно влияющего на величину скорости распространения фронта. Однако известно [8], что средняя скорость горения для спутного режима примерно в 4 раза выше, чем для двустороннего, и составляет величину 14 см/с. Подбирая по данным расчетов для спутного режима сжигания такое значение параметра \bar{l}_0 , чтобы средняя скорость горения превышала в четыре раза среднюю скорость распространения при $l_0 = 10$, имеем: $\bar{l}_0 = 1$. Отметим, что значение параметра \bar{l}_0 , удовлетворяющее условию «средняя скорость горения в четыре раза превышает среднюю скорость распространения при $l_0 = 10$ », слабо зависит от величины параметра \bar{u}_{cond} . Так, при изменении параметра \bar{u}_{cond} в 5 раз (от 0,005 до 0,025) значение осталось равным 1. После определения значения параметра \bar{l}_0 можно оценить максимальное давление примесного газа за фронтом горения в режиме спутной фильтрации, а также провести сравнение расчетных и экспериментальных данных. Так, по данным расчетов, максимальное значение скорости горения в режиме спутной фильтрации должно превышать максимальное значение скорости горения в режиме двусторонней фильтрации в 5 раз. Используя экспериментальное значение максимальной скорости горения для двусторонней фильтрации, полученное в [8] (5.8 см/с), для режима спутной фильтрации имеем ≈ 29 см/с, соответственно, для максимального давления примесного газа за фронтом горения получается $P_{\max} \approx 90$ атм. Для спутного режима фильтрации уже через 0.4 с была получена скорость фронта 25 см/с. Дальнейшее измерение скорости имеющейся методикой, как отмечают авторы [8], затруднено, но по их оценкам она достигает величины 100 см/с. Такое значение скорости, намного превышающее расчетное, может быть связано с искривлением фронта горения, обнаруженном в [12]. Следует отметить, что качественный вид экспериментальных кривых u от t для различных режимов сжигания в точности соответствует расчетным для $\bar{l}_0 = 10$ и $\bar{l}_0 = 1$ (см. рис. 1.2 б).

Для экспериментов [7] значение параметра \bar{l}_0 в режимах встречной и двусторонней фильтрации примесных газов было равно 25. Поэтому максимальное давление примесных газов за фронтом реакции в процессе горения было в 2–2.5 раза меньше, чем в [8], и составляло величину 5–6 атм. Для спутного режима среднее значение скорости горения было в полтора раза больше чем для встречного и двустороннего. Этот результат позволяет расчетным путем определить значение параметра \bar{l}_0 в спутном режиме горения. Оказалось, что $\bar{l}_0 = 10$. Подтверждением того, что для спутного режима фильтрации работы [7] параметр \bar{l}_0 действительно равен 10, является факт совпадения средней скорости горения смеси $Ti + C$ в режиме двусторонней фильтрации работы [8], когда значение параметра \bar{l}_0 известно из эксперимента и равно 10 и в режиме спутной работы [7].

Известно, что при сжигании смесей $Ti + C$ и $Ti + B$ в бомбе постоянного давления на зависимостях u от ρ , где ρ – плотность смеси, имеется максимум. Причина появления максимума, по мнению авторов, [13] состоит в том, что при увеличении плотности уменьшается объем свободного пространства, обеспечивающего капиллярное растекание жидкого металла. При плотности, большей некоторого критического значения, объем свободного пространства становится меньше объема жидкого металла, что приводит к структурному торможению скорости взаимодействия и, соответственно, к уменьшению скорости горения. В условиях направленной фильтрации примесных газов для всех режимов сжигания скорость горения линейно возрастала с увеличением плотности исходной шихты [7]. В рамках модели конвективного горения такой результат легко объяснить. Действительно, для $l_0 \gg 1$, а как было определено авторами ранее, в зависимости от режима сжигания $l_0 = 10$ или 25, средняя скорость горения приближенно определяется следующим выражением:

$$\bar{u}_{med} = (\bar{u}_{cond} + \bar{u}_{max}) / 2 = \bar{u}_{cond} + k \frac{\bar{P}_E - \bar{P}_{in}}{2} \quad (1.21)$$

где \bar{P}_E – давление газа в свободном объеме в момент сгорания всего образца. Так как при $l_0 \gg 1$ основная масса газа находится в газосборнике, имеющем постоянный объем, то величина \bar{P}_E будет прямо пропорциональна массе образца, которая в свою очередь (при постоянном объеме реакционной ячейки) пропорциональна плотности исходной смеси. Тогда, в соответствии с формулой (1.21), скорость горения должна линейно возрастать с увеличением плотности образца.

В рамках сформулированной модели легко объясняется разница между закономерностями горения в спутном и встречном режимах фильтрации, а также практическое совпадение скоростей горения во встречном и двустороннем режимах фильтрации, обнаруженная при сжигании смеси титан + сажа [7], а также смесей титан + сажа + полистирол [8]. Действительно, в рамках модели двум последним режимам сжигания соответствует одинаковое значение свободного объема $l_0 \gg L$. Это означает, что в процессе горения P_{gc} меняется слабо, соответственно, незначительно меняется и скорость фронта $u(L + l_0) \geq u(l_0)$. Переход же к спутному режиму фильтрации означает уменьшение l_0 в несколько раз. При этом в разы возрастает не только величина средней скорости горения, но и ускорение, характеризующее развитие процесса горения во времени.

В заключение отметим, что, как показывает проведенное исследование, при определении безопасных условий получения различных соединений в режиме горения нельзя ограничиться только экспериментами в бомбе постоянного давления на образцах малого диаметра, когда равенство давлений перед и за фронтом реакции исключает возможность конвективной передачи тепла слоем расплава. Поэтому следует проводить специальные эксперименты, позволяющие установить условия реализации конвективного режима горения «безгазовых» систем.

Сформулируем кратко основные результаты, полученные в данном параграфе.

1. Предложены физическая и математическая модели конвективного горения «безгазовых» систем в условиях направленной фильтрации примесных газов.

2. Показано, что в условиях примесного газовыделения конвективный механизм горения может быть обеспечен движением слоя расплава одного из реагентов под действием давления примесных газов.

3. Определено, что для реализации ускоряющегося режима горения необходимо наличие свободного объема, не занятого шихтой.

4. Установлено, что на начальном этапе горения, а также при величине свободного объема, превышающем объем образца, скорость фронта и давление газа возрастают по экспоненциальному закону.

5. Сформулированы необходимые и достаточные условия реализации конвективного режима горения «безгазовых» систем.

6. Исследования сформулированной в работе модели позволили объяснить наблюдаемые в экспериментальных исследованиях различия в закономерностях горения «безгазовых» систем в условиях встречной, спутной, двусторонней фильтрации примесных газов.

Рисунки к § 1

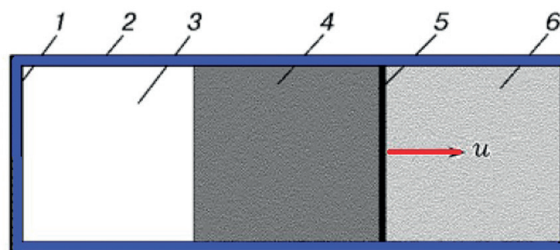


Рис. 1.1 Схема процесса. 1 – газонепроницаемая крышка, 2 – корпус реактора, 3 – свободный объем – газоприемник, 4 – конденсированные продукты реакции, 5 – зона реакции, 6 – исходная смесь.

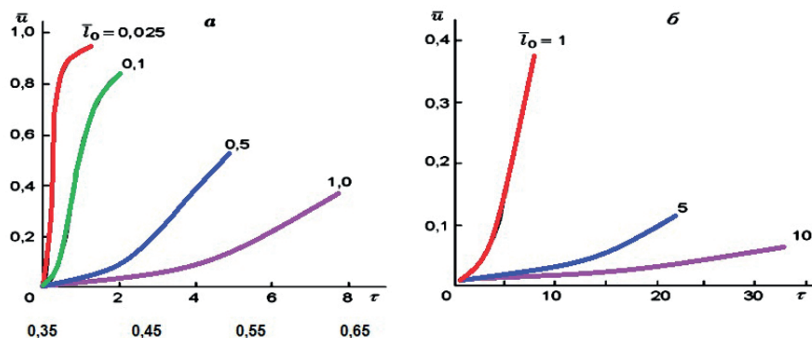


Рис. 1.2. Зависимость скорости горения от времени при различных значениях параметра \bar{l}_0 . а – $\bar{l}_0 < 1$, б – $\bar{l}_0 > 1$, ($\bar{u}_{cond} = 0,01$, $m_1 = 0,6$)

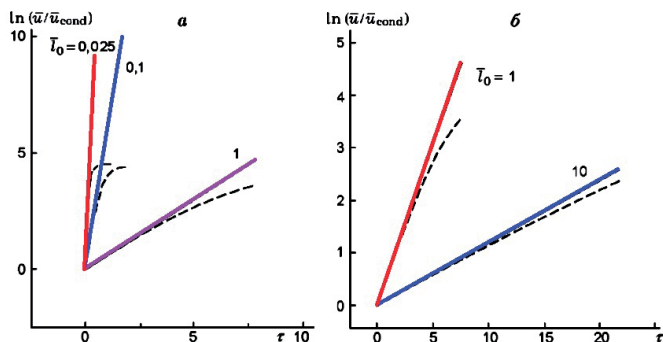


Рис. 1.3 Зависимость от времени логарифма отношения \bar{u} / \bar{u}_{cond} для различных значений параметра \bar{l}_0 . а – $\bar{l}_0 < 1$, б – $\bar{l}_0 > 1$, ($\bar{u}_{cond} = 0.01$, $m_1 = 0.6$) Прямые линии – расчет по формуле (1.16), криволинейные зависимости – численный расчет.

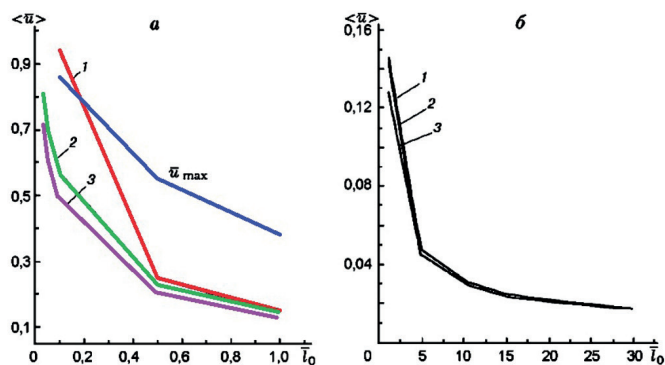


Рис. 1.4. Зависимости \bar{u}_{med} от \bar{l}_0 , вычисленные различными методами (а – $\bar{l}_0 < 1$, б – $\bar{l}_0 > 1$): 1 – по формуле (1.19), 2 – по формуле (1.20), 3 – численным методом. \bar{u}_{max} – максимальное значение скорости фронта, достигаемое в процессе горения. ($\bar{u}_{cond} = 0.01$, $m_1 = 0.6$).

§ 2. Конвективный тепломассоперенос в процессах твердофазного горения.

Конвективный механизм горения, описанный в § 1, использован в данном параграфе для описания зависимости скорости «безгазового» горения от диаметра образца. В настоящее время для описания закономерностей горения «безгазовых» систем используется теория, основанная на предположении о кондуктивном механизме передачи тепла в волне горения [14, 15]. Одним из фундаментальных выводов этой теории является вывод о наличии пределов горения при уменьшении диаметра образца, а также о монотонном характере зависимости скорости горения от диаметра, — скорость горения падает вместе с уменьшением диаметра [15, 16]. Однако при попытке экспериментально определить величину критического диаметра для образцов, спрессованных из порошковых смесей титан + бор и цирконий + бор (типичных «безгазовых» систем) [17], были получены аномальные (с точки зрения современной теории «безгазового» горения) зависимости скорости горения от диаметра. Оказалось, что максимальное значение скорости горения наблюдалось при минимальной толщине образца, а на зависимости скорости горения от диаметра имеется минимум. Предела горения не удалось достичь, даже уменьшив толщину образца до $3 \cdot 10^{-4}$ м. Результаты, противоречащие выводам современной теории «безгазового» горения, были получены также при исследовании закономерностей горения слоя из порошковой смеси титана и бора, помещенного между двумя кварцевыми пластинками [18]. Оказалось, что скорость горения увеличивается в 7 раз при уменьшении толщины слоя H от 10 до 2 мм, а на пределе распространения ($H = 0.15$ мм) в 2 раза превышает скорость горения смеси при $H = 10$ мм.

Для объяснения этих и ряда других экспериментальных фактов в настоящем параграфе обоснована гипотеза о том, что механизм горения быстрогорящих «безгазовых» систем в условиях постоянного внешнего давления (например, в условиях бомбы постоянного давления), также как и при направленной фильтрации примесных газов [19, 20], когда образец помещен в газонепроницаемую трубку или в специальную реакционную ячейку, определяется как конвективным, так и кондуктивным переносом тепла [21]. При этом конвективный перенос тепла связан с движением расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений примесных газов перед слоем расплава и за ним. Это означает, что термин «безгазовое горение» не отражает существа процессов СВС.

В рамках данной модели процесс распространения волны горения в образце, спрессованном из смеси порошков относительно легкоплавкого металла и мелкодисперсного тугоплавкого компонента (для определенности будем считать, что это сажа), можно представить себе следующим образом (см. рис. 2.1).

Жидкий металл (например, титан), под действием капиллярных сил впитывается в часть слоя исходной шихты, занятую мелкодисперсным компонентом (темная область на рис. 2.1), что приводит к многократному увеличению поверхности контакта титана и сажи. При взаимодействии титана

с сажей выделяется большое количество тепла и образуются конденсированные продукты. Предполагается, что продукты взаимодействия не обладают текучестью при температуре горения. В результате повышения температуры в области проникновения расплава происходит плавление частиц титана, находящихся в этом слое исходной шихты. Под действием капиллярных сил расплав перетекает в соседний слой и процесс повторяется. Так как в рамках данной модели скорость движения расплава и есть видимая скорость распространения волны горения, то в данной работе будут установлены основные факторы, влияющие на скорость проникновения расплава в исходную шихту. На основе полученных соотношений будут объяснены имеющиеся экспериментальные данные по зависимостям скорости горения от диаметра (толщины пластин) и по влиянию дегазации на процесс горения.

Предполагается, что гетерогенную среду можно представить себе следующим образом. Внутри мелкодисперсного тугоплавкого компонента B равномерно расположены частицы (капли) более крупного легкоплавкого реагента A , количество которых определяется стехиометрическим соотношением реагентов [22]. Объемное соотношение компонентов зависит от массового содержания реагентов a_A, a_B , их плотностей ρ_A, ρ_B размеров частиц R_A, R_B и пористости среды m [22].

Перейдем к определению основных факторов, влияющих на скорость движения расплава в рамках предложенной модели горения.

Одним из основных факторов, определяющих скорость проникновения расплава в исходную шихту, является капиллярное давление. Его изменение в двухфазной области можно оценить по формуле [23]:

$$\Delta P_s = K_{f,m} \frac{\sigma}{r}, \quad (2.1)$$

где $K_{f,m}$ – множитель, зависящий от формы частиц мелкодисперсного компонента, их упаковки, пористости и краевого угла; σ – коэффициент поверхностного натяжения расплава, r – диаметр пор, который в дальнейшем анализе будем считать равным размеру частиц мелкодисперсного тугоплавкого компонента R_B .

Оценим величину перепада давления ΔP_s , вызванного капиллярными силами. Подставляя в (2.1) значение коэффициента поверхностного натяжения жидкого титана при температуре плавления ($\sigma = (1 - 1.5) \text{ н/м}$) и типичный размер частиц мелкодисперсного компонента, используемого в экспериментах ($R_B \approx 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ м}$), и принимая, что $K_f \approx 1$, для ΔP_s получаем значение $\Delta P_s \approx (1 - 1.5) \text{ МПа}$.

Скорость проникновения расплава в исходную шихту зависит также от величины давления примесных газов перед фронтом расплава P_f и за ним P_b . Если $P_s > P_b$, то газ мешает проникновению расплава и тем самым замедляет скорость горения. При обратном знаке неравенства $P_s < P_b$ давление примесных газов способствует проникновению расплава в исходную шихту и тем самым увеличивает скорость горения. Знак неравенства зависит от условий организации процесса горения: сжигается ли образец в свободном или поджатом состоянии, помещен ли он в газонепроницаемую трубку и т. д. Из предложенной модели процесса горения следует один очень важный вывод: если перепад давления примесных газов перед слоем расплава

и за ним ($P_s - P_b$) становится больше капиллярного давления ΔP_s , то проникновение расплава в исходную шихту становится невозможным и реализуется кондуктивный (медленный) режим горения. Ниже будет показано, что P_f возрастает при увеличении плотности исходных образцов. Поэтому увеличение давления прессования выше некоторого критического уровня (своего для каждой конкретной системы) приводит к невозможности реализации быстрого конвективно-кондуктивного режима горения и скачкообразному уменьшению скорости горения. В условиях значительных теплотерь такое резкое уменьшение скорости горения делает невозможным распространение фронта экзотермической реакции. В этом, по-видимому, и состоит причина явления перепрессовки: невозможности горения образцов с высокой плотностью. Это явление было обнаружено давно различными авторами при горении конденсированных веществ (см., например, [24], [25]) и не находило своего объяснения в рамках существующих представлений о механизмах горения конденсированных систем.

При дальнейшем рассмотрении процесса горения основное внимание будет уделено случаю, когда $P_f > P_b$. Такой вариант характерен для сжигания неподжатых образцов в бомбе постоянного давления или в реакционной ячейке, сообщающейся с внешней средой. Т. к. проницаемость конечных продуктов обычно велика [26], то $P_b = P_0$, где P_0 – давление газа в окружающей среде.

Для того, чтобы понять, какой компонент исходной шихты ответственен за примесное газовыделение в зоне прогрева волны горения, т. е. в области, непосредственно примыкающей к зоне расплава, необходимо оценить ее размеры. Из теории горения известно, что характерный размер зоны прогрева l_h в стационарной волне горения при кондуктивном механизме передачи тепла составляет a/u , где a – коэффициент температуропроводности исходной шихты, u – линейная скорость горения. Используя экспериментальные данные для коэффициента теплопроводности λ [25] при типичных значениях плотности и теплоемкости для смесей Ti+2B, Ti+C, получим, что значение a составляет величину порядка $a \approx 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Типичные значения линейной скорости горения составляют $u \approx 1 \text{ см/с}$. Поэтому ширина зоны прогрева составляет $l_h \approx 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Следует отметить, что эти оценки совпадают с экспериментально определенными в [27] размерами зоны прогрева для некоторых типичных «безгазовых» систем. Как видно из приведенных оценок, *ширина зоны прогрева примерно равна типичному размеру частиц* титана, используемых в экспериментах. Поэтому модели горения, основанные на предположении о том, что размер зоны прогрева гораздо больше, чем размер частиц, из которых состоит исходная смесь, неприменимы для описания горения большинства быстрогорящих «безгазовых» систем. Однако размер зоны прогрева больше, чем типичный размер частиц мелкодисперсного компонента (сажи или бора) P_b , используемого в экспериментах ($P_b \approx 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ м}$). В соответствии с приведенными оценками, примесное газовыделение в зоне прогрева должно прежде всего происходить за счет десорбции газов и паров, находящихся на поверхности частиц мелкодисперсного компонента, так как они успевают прогреваться в зоне прогрева.

Для определения P_f необходимо рассмотреть баланс примесного газа перед слоем расплава, который в простейшем случае может быть записан в следующем виде:

$$v\rho_0 = \rho_g V_f + \rho_g V_{f,l}, \quad (2.2)$$

где v – количество газа, выделяющееся из единицы массы шихты в зоне прогрева, ρ_0 – исходная плотность шихты, u – скорость фронта, ρ_g – плотность примесного газа, $\rho_g V_f$ – массовый поток газа через боковую поверхность образца, $V_{f,l}$ – скорость фильтрации через слой расплава.

Скорость фильтрации газа через боковую поверхность образца можно оценить так:

$$V_f \approx k_f \frac{(P_f - P_0)}{L},$$

где k_f – коэффициент фильтрации исходной шихты, P_f – давление примесного газа перед слоем расплава, P_0 – давление газа в окружающей среде, L – длина зоны фильтрации. Если рассчитанное значение L окажется больше D , где D – диаметр образца, то $L = D$. При обратном знаке неравенства фильтрация не охватывает все поперечное сечение образца.

Скорость фильтрации газа через слой шихты, содержащий расплав, можно оценить так:

$$V_{f,l} \approx k_{f,l} \frac{(P_f - P_0)}{\Delta},$$

где $k_{f,l}$ – коэффициент фильтрации газа через слой образца, содержащий расплав, а Δ – толщина этого слоя. Тогда соотношение (2.2) примет вид

$$v\rho_0 = \rho_g k_f \frac{(P_f - P_0)}{L} + \rho_g k_{f,l} \frac{(P_f - P_0)}{\Delta} \quad (2.3)$$

В соответствии с уравнением состояния идеального газа, его давление P_g и плотность ρ_g связаны следующим алгебраическим соотношением: $\rho_g = (\mu P_g)/(RT)$, где μ – молекулярная масса газа, а R – универсальная газовая постоянная. Для потока газа через исходную шихту значение температуры T , которое надо подставлять в выражение для ρ_g , зависит от соотношения между длиной зоны фильтрации и зоны прогрева. Если зона фильтрации намного больше зоны прогрева, т. е. $L \gg a/u$, то $T = T_0$. Если $L \approx a/u$, то $T \approx (T_0 + T_{mel})/2$, где T_{mel} – температура плавления металла. Для потока газа, фильтрующегося через двухфазную область, $T \approx T_{mel}$. Значение давления газа в зоне фильтрации можно принять равным полусумме P_f и P_0 , т. е. $P_g = (P_f + P_0)/2$.

В этом случае уравнение (2.3) примет вид:

$$v\rho_0 = \frac{\mu}{RT} k_f \frac{(P_f^2 - P_0^2)}{2L} + \frac{\mu}{RT_{mel}} k_{f,l} \frac{(P_f^2 - P_0^2)}{2\Delta}. \quad (2.4)$$

Следовательно, для давления газа перед фронтом расплава имеем:

$$P_f^2 - P_0^2 = \frac{2R v \rho_0}{\mu(K_1 + K_2)}, \quad (2.5)$$

где $K_1 = k_f / (TL)$, $K_2 = k_{f,1} / (T_{mel} \Delta)$.

В соответствии с (2.5), главными факторами, влияющими на величину давления примесного газа в зоне прогрева P_f и, в рамках принятой модели, на скорость горения являются: величина удельного газовыделения v , исходная плотность образца ρ_0 , проницаемость исходного образца и слоя расплава, диаметр образца. При этом с увеличением параметров v , D , Δ давление газа перед фронтом горения должно возрасти и, соответственно, уменьшится скорость горения.

Применим изложенный выше подход для объяснения имеющихся экспериментальных данных по горению типичных систем, считавшихся «безгазовыми» [17, 28, 29].

В работе [28] было показано, что при термовакuumной обработке (ТВО) исходных образцов, спрессованных из стехиометрических смесей $Ti + 2B$, $Ti + C$ (сажа), $Zr + 2B$, происходит увеличение скорости горения более чем в два раза, если для приготовления смесей использовались аморфные компоненты (аморфный бор и сажа). Если для приготовления смеси использовался кристаллический бор, то влияние термовакuumной обработки ТВО на скорость горения оказывалось несущественным. Объяснение полученных результатов, данное в [28], было основано на допущении о том, что основное удлинение образца происходит в зоне прогрева волны горения. Однако в работах [30, 31], показано, что расширение образцов, спрессованных из $Ti + 2B$, $Ti + C$ (сажа), $5Ti + 3Si$ происходит за фронтом горения. Следовательно, объяснение причины увеличения скорости горения при дегазации исходных образцов, данное в [28], не соответствует действительности.

С позиций конвективно-кондуктивного механизма горения «безгазовых» систем, изложенных выше, увеличение скорости горения при ТВО легко объяснимо. Поскольку ТВО исходных образцов приводит к уменьшению количества адсорбированных газов на поверхности частиц мелкодисперсного реагента, то уменьшается давление примесных газов перед фронтом реакции P_f , что способствует более быстрому проникновению расплава металла в холодные слои вещества и увеличению скорости распространения фронта горения.

В работе [29] изучалось влияние вида углерода, его структуры и размеров частиц на закономерности горения смеси $Ti + C$ и свойства получаемого продукта. Оказалось, что увеличение удельной поверхности сажи не приводило к росту скорости горения (см. рис. 2.2), как следовало из теоретических моделей [15, 16]. В то же время изменение скорости горения хорошо коррелировало с изменением структурности сажи, а фактически – со способностью сажи адсорбировать масло, которое характеризуется масляным числом A (см. рис. 2.3). С увеличением параметра A скорость горения падала. Эти результаты не находили своего объяснения в рамках существующих теорий горения «безгазовых» систем (авторы [29] просто полагали, что увеличение структурности ведет к уменьшению скорости горения). Изложенный в настоящем параграфе конвективно-кондуктивный механизм горения т. н. «безгазовых» систем позволяет объяснить полученные в [29] зависимости

скорости горения от масляного числа A . Если предположить, что с ростом масляного числа A увеличивается способность саж адсорбировать пары воды и газы, то величина удельного газовыделения, которая в терминах данной работы характеризуется параметром v , тоже увеличивается. Тогда с увеличением числа A растет количество газа, выделяющегося в зоне прогрева волны горения, и, в соответствии с формулой (1.5), растет давление примесного газа перед слоем расплава P_f . Увеличение P_f уменьшает скорость проникновения расплава металла в холодные слои вещества, замедляя тем самым скорость распространения фронта горения.

Перейдем теперь к обсуждению экспериментальных результатов, полученных в работе [17]. В этой работе была определена зависимость скорости горения от диаметра для образцов, спрессованных из порошковых смесей титан + бор и цирконий + бор (типичных т. н. «безгазовых» систем). Однако более правильно говорить о зависимости скорости горения от толщины образцов H , т. к. в экспериментах использовались образцы, имеющие форму пластин. Некоторые результаты этих экспериментов, взятые из [17], приведены на рис. 2.4.

Как видно из рисунка, зависимость скорости горения от H носит аномальный (с точки зрения кондуктивной теории «безгазового» горения) характер: максимальное значение скорости горения наблюдается при минимальной толщине образца. Авторы работы объясняли такое поведение скорости горения комбинацией влияния на процесс горения теплотер и удлинения образца под действием выделяющихся при горении паров, адсорбированных и растворенных газов. При этом полагалось, что удлинение образца происходит в зоне прогрева волны горения. Как уже отмечалось, в соответствии с данными [30] это объяснение является неверным.

Объясним увеличение скорости горения «безгазовых» систем при уменьшении толщины образца с помощью сформулированных выше представлений о механизме горения «безгазовых» систем. Однако для этого в предложенной модели горения необходимо ввести механизм влияния теплотер на скорость распространения зоны реакции. Естественно предположить, что действие теплотер приведет к уменьшению температуры в двухфазной области и, соответственно, к увеличению времени химического взаимодействия реагентов t_h . Тогда характер влияния изменения диаметра на процесс горения будет зависеть от того, какая величина изменяется быстрее с уменьшением диаметра. Если сильнее уменьшается время растекания t_{sp} из-за падения давления газа перед слоем расплава P_f , чем возрастает время химического взаимодействия t_h , то уменьшение диаметра ведет к увеличению скорости горения. При обратном соотношении величин уменьшение диаметра ведет к уменьшению скорости горения. В соответствии с графиками, изображенными на рис. 2.4 б, можно предположить, что для системы Ti + 2B сначала реализуется второй, а затем первый вариант зависимости характерных времен процесса от диаметра.

Влияние изменения величины диаметра на закономерности горения системы титан + бор оказалось принципиально другим при замене аморфного бора на кристаллический (кривая 3 рис. 2.4 б). Во-первых, оказалось, что такая замена привела к более чем двукратному увеличению скорости

горения, хотя средний размер частиц кристаллического бора был больше, чем аморфного. Во-вторых, скорость горения монотонно уменьшалась при уменьшении диаметра. В рамках предложенной модели горения эти результаты легко объяснимы. Так как по данным [32] кристаллический бор не содержит газообразных примесей, то изменение диаметра не сказывается на величине P_f , но ведет к увеличению потерь тепла в окружающую среду и, соответственно, повышению времени химического взаимодействия реагентов и, следовательно, к уменьшению скорости горения.

Наиболее наглядно разница между кондуктивным и конвективно-кондуктивным механизмами распространения волны горения для типичных «безгазовых» систем должна была бы проявиться при определении зависимости скорости горения от диаметра. Действительно, в соответствии с результатами [15, 16] скорость горения должна монотонно падать вместе с уменьшением диаметра. Наоборот, в соответствии с конвективно-кондуктивным механизмом передачи тепла уменьшение толщины (диаметра) образца ведет к увеличению скорости фильтрации выделяющихся в зоне прогрева газов из образца и, следовательно, к уменьшению их давления P_f перед слоем расплава металла, что облегчает проникновение расплава в холодные слои вещества, увеличивая тем самым скорость распространения фронта горения. Поэтому в [31] были определены зависимости скорости горения от диаметра (правильнее – от толщины), для типичной «безгазовой» системы – стехиометрической смеси порошков титана и сажи (80% массовых титана и 20% массовых сажи). Данные этих экспериментов показаны на рис. 2.5. Следует отметить, что для приготовления исходной шихты использовался порошок титана одной марки, но разных фракций: 20–25 мкм и 80–125 мкм, а также сажа с размером частиц $d_{cb} \leq 1.0 \cdot 10^{-6}$ м.

Смеси прессовали в виде пластин (высотой 25 мм и шириной 15 мм) и различной толщины H . Относительная плотность образцов составляла $\rho_{rel} = 0.51$. Использование образцов, имеющих форму пластин, позволило осуществить прессование очень тонких образцов, имеющих большую длину и равномерную плотность, что практически невозможно для образцов, имеющих цилиндрическую форму. Как видно из рис. 2.5, скорость горения возрастает с уменьшением толщины образцов, как это следует из положения о конвективно-кондуктивном механизме передачи тепла в волне горения.

Также следует отметить такой необычный результат: при толщине образцов H больше чем 0.5 мм образцы, приготовленные с использованием крупного титана, горели быстрее, чем из мелкого. Этот результат является дополнительным подтверждением определяющего влияния примесного газовыделения на скорость горения «безгазовых» систем, т.к. хорошо известно, что образцы, имеющие одинаковую плотность, но спрессованные из более крупных частиц, обладают более высокой газопроницаемостью [33].

В работе [31] было показано, что для образцов, прошедших ТВО, скорость горения монотонно возрастала при увеличении исходной плотности (см. рис. 2.6). Эти результаты также противоречат современным представлениям о механизмах горения «безгазовых» систем [34], согласно которым при наличии в исходной шихте крупнодисперсного легкоплавкого компо-

нента на зависимости скорости горения от плотности всегда должен наблюдаться максимум. При этом местоположение максимума скорости соответствует такому значению плотности образца, когда объем пор в исходной смеси равен объему легкоплавкого компонента. В том случае, когда эти объемы различаются, процесс взаимодействия протекает не полностью, так как либо не весь легкоплавкий реагент может разместиться в порах между частицами тугоплавкого компонента (высокая плотность исходных образцов), либо часть пор остается не заполненной расплавом (низкая плотность исходных образцов) [34]. Оставшиеся в избытке реагенты служат стоком тепла, понижая тем самым как температуру, так и скорость горения. Как видим, в соответствии с этой теорией уменьшение количества адсорбированных и растворенных газов в исходной смеси после ТВО не должно сказаться на наличии и положении максимума скорости горения, т.к. не изменяются ни исходные размеры, ни пористость исходного образца.

С позиций конвективно-кондуктивного механизма горения «безгазовых» систем наблюдаемая в экспериментах зависимость скорости горения от плотности находит свое объяснение. Для образцов, спрессованных из исходных порошков, увеличение скорости с ростом плотности (при малых плотностях) происходит из-за того, что улучшаются условия растекания легкоплавкого компонента по частицам сажи. После того как объем пор в исходной смеси становится равным объему легкоплавкого компонента, слой расплава полностью перекрывает сечение образца. Так как расплав имеет большое гидравлическое сопротивление, то теперь большее количество выделяющегося в зоне прогрева газа остается в порах образца и препятствует проникновению расплава металла в холодные слои вещества, уменьшая тем самым скорость распространения фронта горения. При дальнейшем росте плотности исходной смеси давление газа в зоне прогрева увеличивается из-за большего количества примесного газа, выделяющегося в единице объема образца, что ведет к уменьшению скорости распространения фронта горения. При некотором значении плотности этот перепад становится таким большим, что проникновение расплава в исходную смесь и, следовательно, конвективный перенос тепла, обеспечивающий высокую скорость горения, становится невозможным, что приводит к резкому уменьшению скорости горения, а при больших потерях тепла в окружающую среду – к срыву горения.

Для образцов, прошедших ТВО, действие фактора увеличения скорости горения за счет улучшения условий растекания при малых плотностях сохраняется. Однако влияние примесных газов, замедляющих скорость движения расплава (в области высоких плотностей), мало, т.к. большая их часть была удалена при ТВО. Поэтому и наблюдается монотонный рост скорости горения при увеличении плотности.

Таким образом как имеющиеся литературные данные, так и специально проведенные исследования подтверждают осуществление конвективно-кондуктивного механизма распространения волны горения в быстрогорящих «безгазовых» системах, содержащих легкоплавкий реагент.

В заключение параграфа остановимся на причинах перехода от стационарного к колебательному режиму горения при разбавлении исходной

шихты тугоплавкими продуктами [17]. В соответствии с современными воззрениями причиной нарушения стационарности распространения фронта горения является увеличение температурной чувствительности скорости горения при уменьшении температуры горения [14, 15], что приводит к потере устойчивости плоского фронта реакции. Однако при подстановке в критерий устойчивости из [14, 15] данных о кинетических и теплофизических характеристиках исследуемых систем эта теория предсказывает невозможность стационарного режима распространения зоны реакции для многих систем «безгазового» горения (например, для системы $Ti + C$), что противоречит имеющимся экспериментальным данным [14, 24, 29]. В соответствии с представленной в данном параграфе моделью горения можно предположить, что переход к колебательному режиму горения при разбавлении исходной шихты тугоплавкими продуктами является следствием невозможности реализации быстрого конвективного режима горения и состоит в чередовании медленной кондуктивной и быстрой конвективной стадий распространения зоны реакции.

Резюмируем полученные результаты.

1. Для объяснения аномальных с точки зрения современной теории горения экспериментальных фактов предложен новый конвективно-кондуктивный механизм горения «безгазовых» систем, согласно которому скорость проникновения расплава легкоплавкого компонента в исходную шихту и есть скорость распространения фронта горения. Выявлены основные параметры, влияющие на скорость распространения зоны реакции.

2. Показано, что в зависимости от организации процесса горения перепад давления примесных газов может как ускорять, так и замедлять проникновение расплава в исходную шихту, изменяя тем самым скорость горения.

3. Сделанные в § 2 оценки ширины зоны прогрева показывают, что примесное газовыделение в зоне прогрева должно прежде всего происходить за счет десорбции газов и паров, находящихся на поверхности частиц мелкодисперсного компонента.

4. С помощью предложенной в § 2 новой модели горения дано объяснение наблюдаемых в эксперименте фактов увеличения скорости горения «безгазовых» систем при термовакuumной обработке и уменьшении диаметра исходных образцов.

5. Впервые высказана гипотеза о том, что причиной перехода от стационарного к колебательному режиму горения «безгазовых» систем, содержащих легкоплавкий компонент, при разбавлении исходной шихты тугоплавкими продуктами является невозможность реализации быстрого конвективного режима горения.

Таким образом как имеющиеся литературные данные, так и специально проведенные исследования подтверждают осуществление конвективно-кондуктивного механизма распространения волны горения в быстрогорящих «безгазовых» системах, содержащих легкоплавкий реагент.

Рисунки к § 2

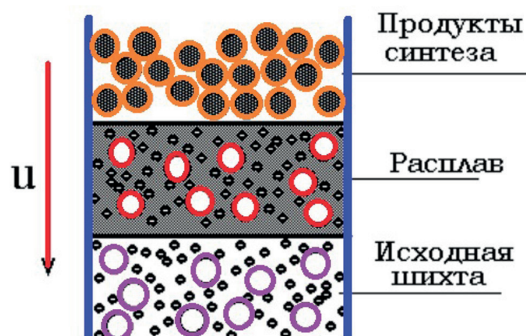


Рис. 2.1. Модель процесса горения

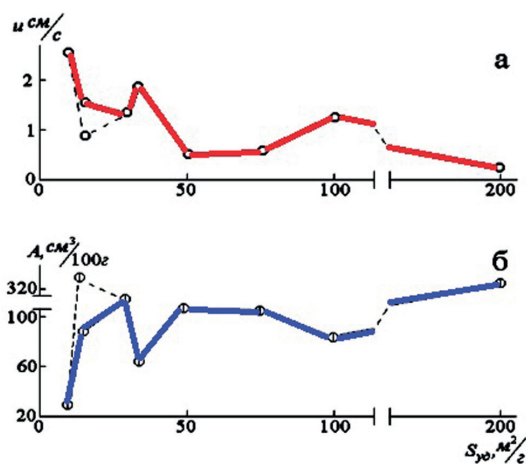


Рис. 2.2. Зависимость скорости горения исследуемых видов углерода (а) и изменения масляного числа A от удельной поверхности исследуемого углерода (б).

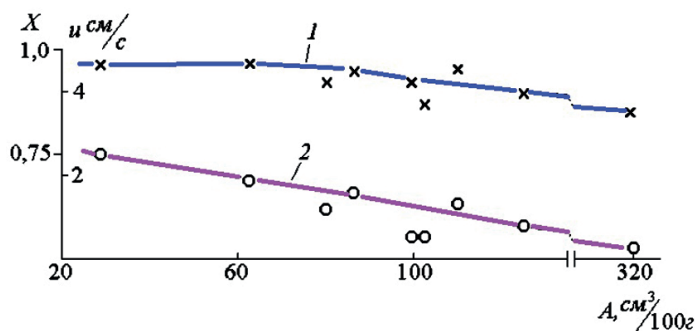


Рис. 2.3. Зависимость полноты превращения (1) и скорости горения (2) от степени структурности углерода (масляного числа A)

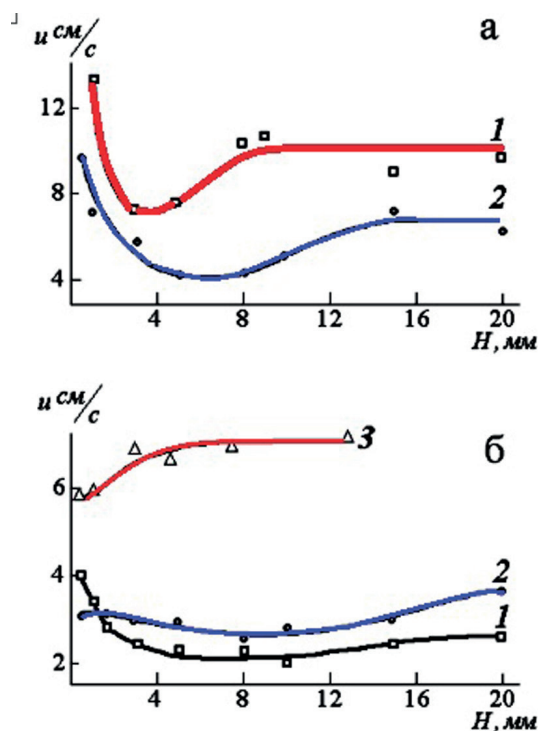


Рис. 2.4 Зависимости скорости горения от толщины образца для смесей циркония с бором (а) и титана с бором (б) при различных давлениях аргона в бомбе: 1–0.1; 2–0.4; 3–0.1 (бор кристаллический)

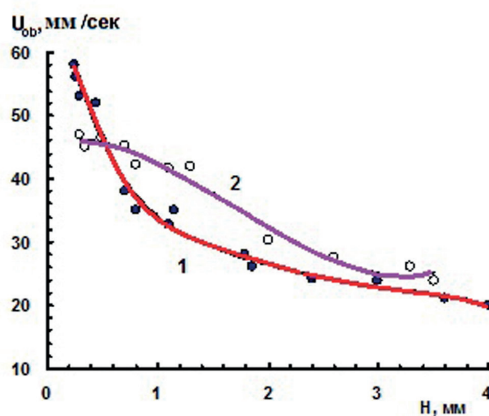


Рис. 2.5. Зависимость наблюдаемой скорости горения от толщины образцов. 1– размеры частиц титана 20–25 мкм, 2–80–125 мкм

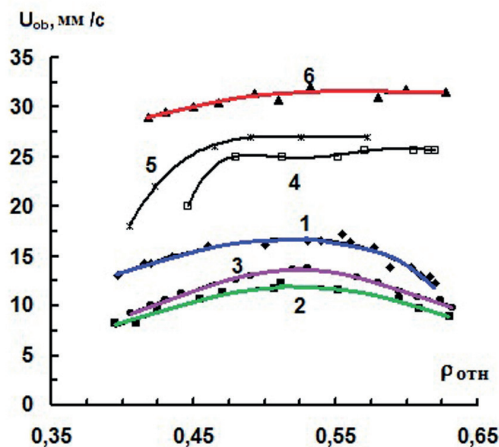


Рис. 2.6. Зависимость наблюдаемой скорости горения образцов от относительной плотности: 1, 2, 3 — образцы, не прошедшие ТВО; 4, 5, 6 — образцы после ТВО различной длительности (4–100 мин; 5–100; 6–300). 1, 4, 6 — размеры частиц титана 20–25 мкм; 2, 5–80–125; 3 — шихта с содержанием мелких (20–25 мкм) и крупных (80–125 мкм) частиц титана в равных пропорциях

В следующем параграфе описаны эксперименты по горению порошковых и гранулированных смесей $Ti + 0.5C$, $Ti + 0.75C$, $Ti + C$. Несмотря на отсутствие конвективного теплопереноса и меньшую площадь контакта между частицами, оказалось, что скорость горения (как линейная, так и массовая) гранулированных составов в несколько раз выше, чем у порошковых того же состава. На основании полученных экспериментальных результатов и расчетных значений адиабатических температур горения проведена оценка вклада лучистого и кондуктивного теплообмена в распространение волны горения по гранулированным смесям. Специально проведенные эксперименты с прессованными образцами показали, что высокая скорость горения гранулированных смесей связана не со специфическими особенностями исходных реагентов, а с высокой скоростью распространения волны горения по грануле.

§ 3. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($1 > x > 0.5$)

Ранее нами были проведены исследования закономерностей горения гранулированной смеси $Ti + 0.5 C$ и было показано, что скорости горения гранулированных смесей в несколько раз выше порошковых того же состава [35]. Однако было неясно, сохраняются ли полученные закономерности при увеличении мольной доли углерода в смеси x до стехиометрического соотношения $Ti + C$. В [36] описано горение гранулированных составов $Ti + C$, однако непосредственно закономерности горения практически не изучены, а упор сделан на изучение технологических параметров синтеза, состава и свойств конденсированных продуктов. Известно, что при изменении состава порошковых и прессованных смесей от $Ti + 0.5C$ к $Ti + C$ скорость горения возрастает [37, 38], а как будет меняться скорость горения гранулированных смесей при увеличении содержания углерода в смеси, неизвестно. Этот вопрос представляет научный интерес для выяснения механизма распространения волны горения в гранулированных смесях. Так, для порошковых смесей было показано, что в них реализуется конвективно-кондуктивный механизм [21], в котором основной перенос тепла происходит за счет течения расплава наиболее легкоплавкого компонента под действием сил поверхностного натяжения и перепада давлений примесных газов перед фронтом горения и за ним, причем скорость течения расплава и есть видимая скорость горения. В гранулированных же смесях искусственно изменена структура пористой среды, поэтому течение расплава там ограничено размерами отдельных гранул (порядка 1 мм в условиях наших экспериментов). Скорость горения таких смесей зависит как от скорости сгорания отдельных гранул, так и от скорости передачи тепла от гранулы к грануле, в т. ч. за счет лучистого теплообмена. Следует также отметить, что в засыпке из гранулированной шихты в процессе горения отсутствует характерный для порошковой смеси плохо проницаемый для газа слой расплава, который обеспечивает конвективный перенос тепла и сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения. Поэтому следует ожидать, что закономерности горения гранулированных смесей $Ti + xC$ будут отличаться от горения порошковых. Т. к. в общепринятой теории горения «безгазовые» гранулированные смеси не рассматриваются, то выяснить, как горят гранулированные смеси, возможно только экспериментальным путем. Сравнение закономерностей горения порошковых и гранулированных составов позволит сделать обоснованные выводы о механизме распространения волны горения в гранулированных смесях $Ti + xC$. Можно ожидать, что грануляция приведет к уменьшению скорости горения из-за ухудшения условий теплопередачи от сгоревшего слоя гранул к несгоревшему, что вызвано уменьшением площади контактов между гранулами, а также отсутствием конвективного теплопереноса посредством расплава. Действительно, площадь контактов между отдельными гранулами (диаметром 1 мм) во много раз ниже, чем между компонентами порошковой смеси с размером частиц

1–2 мкм и 50 мкм и, соответственно, меньше кондуктивная теплопередача от сгоревшего слоя гранул к несгоревшему.

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1.

Применяемые вещества и реагенты

	Марка	Размер частиц
Титан	ПТМ	20–100мкм
Сажа	П-803	1–2мкм
Поливинилбутираль		1–2мкм
Спирт этиловый	95% техн.	
Вода дистиллированная		

Гранулирование составов проводилось следующим образом: исходная порошковая смесь $Ti + xC$ перемешивалась в течение 2 ч. в смесителе типа «пьяная бочка». Затем к полученной смеси добавляли 4% масс. раствора поливинилбутирала в этиловом техническом спирте. Полученная после смешения пастообразная масса протиралась через сито с размером ячейки 1,25 мм. Для придания полученным частицам сферической формы они окатывались на вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивались на воздухе в течение 10 ч. и рассеивались на вибросите. В данной работе использовались гранулы с размерами 0.63–1.6 мм.

Внешний вид смеси до и после грануляции представлен на рис. 3.1.

Исследование закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 3.2. Данная установка позволяет сжигать смесь как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. На основании кадровой обработки видеозаписей процесса горения рассчитывается скорость горения.

Эксперименты проводились по следующей схеме: исследуемую смесь (9) засыпали в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку внешним диаметром 19 мм, высотой 90 мм и толщиной стенок 2 мм, на подложку из минеральной ваты (основа Al_2O_3) и кварцевого песка (10), высотой 15 мм и цилиндр из стальной сетки (11), высотой 10 мм (см. рис. 3.2). Сигналы от датчиков (5) и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа (12), через АЦП в режиме реального времени поступали в компьютер (4). Иницирование процесса горения осуществляли с верхнего торца засыпки с помощью теплового импульса от вольфрамовой спирали (8). Процесс горения с помощью цифровой видеокамеры (6) записывали непосредственно в память компьютера (3). На основании кадровой обработки видеозаписей процесса горения рассчитывали скорость горения. Для исключения усадки исходной смеси в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом проводили продувку засыпки

потоком аргона. Продув гранул аргоном также позволял экспериментально определить коэффициент газопроницаемости засыпки.

Предварительно были измерены насыпные плотности и коэффициенты газопроницаемости используемых смесей, а также рассчитаны их относительные плотности ρ_{rel} (для расчета $\rho_{\text{теор.}} = 3,75 \text{ г/см}^3$, использовали плотность графита $\rho_{\text{C}} = 2,26 \text{ г/см}^3$). Полученные данные приведены в таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2.

Насыпные (г/см³) и относительные (в скобках) плотности смесей

Состав смеси	Порошок	Гранулы
Ti + 0,5C	1 (0,27)	0,77 (0,21)
Ti + 0,75C	1 (0,27)	0,7 (0,19)
Ti + C	0,9 (0,24)	0,68 (0,18)

Таблица 3.3.

Коэффициенты газопроницаемости Дарси

Состав смеси	Порошок	гранулы
Ti + 0,5C	3	22
Ti + 0,75C	3	23
Ti + C	2,5	24

Как видно из данных таблицы 3.3, увеличение содержания углерода практически не влияет на газопроницаемость смесей. При этом коэффициент газопроницаемости гранулированных смесей в 7–9 раз выше, чем порошковых.

В ходе проведенных исследований было установлено, что скорость горения порошковых смесей насыпной плотности при изменении состава смеси возрастает в 4 раза, с 4 мм/с (Ti + 0.5C) до 16 мм/с (Ti + C) (рис. 3.3), что качественно совпадает с данными [37], где было зафиксировано двукратное увеличение скорости горения. Увеличение скорости горения насыпных порошковых составов может быть вызвано как увеличением температуры горения (рассчитанные адиабатические температуры горения для составов Ti + 0.5C, Ti + 0.75C, Ti + C соответственно равны 2200 К, 2930 К, 3300 К), так и улучшением условий растекания титана по саже [37]. Как показали эксперименты, скорость горения гранулированных смесей выше чем у порошковых смесей того же состава (рис. 3.3). Интересным оказался тот факт, что относительное возрастание скорости горения гранулированных смесей по сравнению с порошковыми смесями для всех составов находится в интервале 2,5–3 раза (рис. 3.4). Важным для практического использования гранулированных смесей в технологии получения карбидов титана методом СВС оказался тот факт, что, несмотря на их более низкую насыпную плотность (таблица 3.2), массовые скорости горения аналогичных по составу гранулированных смесей значительно выше, чем для порошковой шихты (рис. 3.5).

После анализа полученных результатов возникает вопрос, почему гранулированные смеси горят быстрее порошковых в несколько раз. С одной стороны, существуют факторы, которые должны способствовать понижению скорости горения. Это, во-первых, отсутствие конвективного переноса за счет течения расплава в масштабах волны горения, поскольку за счет гранулирования была искусственно изменена структура пористой среды. Тот факт, что после остывания засыпка не спекается, а рассыпается на отдельные гранулы, которые при этом сохраняют свою форму, говорит о том, что конвективный перенос тепла за счет расплава между гранулами практически отсутствует. Во-вторых, как сказано выше, из-за возросшего на несколько порядков размера структурных элементов пористой среды (с нескольких десятков микрон до порядка миллиметра) уменьшилось количество и, соответственно, площадь контактов между гранулами по сравнению с порошковой шихтой, что сильно понижает эффективность кондуктивного теплообмена между гранулами.

Если рассматривать процесс сгорания отдельно каждой гранулы, то его можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси, так как размер гранул намного больше размера применяемых в эксперименте частиц титана. Т. к. характерный размер гранул составляет 1 мм, то в них созданы лучшие условия для отвода примесных газов из зоны горения по сравнению с обычной порошковой засыпкой. Это, в сочетании с высокой газопроницаемостью гранулированных смесей (таблица 3.3), согласно конвективно-кондуктивной модели [21], должно приводить к увеличению скорости горения гранул и, соответственно, всей засыпки. Увеличение скорости горения образцов из смеси Ti + C при уменьшении их толщины было показано в работе [31]. Также за счет увеличения характерных размеров структурных элементов засыпки с нескольких десятков микрон до порядка миллиметра в гранулированных смесях увеличивается эффективная длина проникновения излучения [39] и, следовательно, роль излучения в механизме распространения волны горения. В одной из более ранних работ [40] нами были получены доказательства значительной роли излучения в механизме распространения волны горения по гранулированным смесям. Установка светоотражающего экрана из металлической фольги с внешней стороны кварцевой трубки на расстоянии 1–2 мм для гранулированного состава Ti + 0.5C привела к увеличению скорости горения почти в 2 раза. Аналогичный эксперимент с порошковой смесью никакого эффекта не дал. Для выяснения роли излучения в механизме распространения волны горения в гранулированных смесях было проведено сопоставление возрастания мощности излучения и скоростей горения гранулированных шихт при изменении содержания углерода в смеси.

По закону Стефана – Больцмана мощность потока энергии от нагретого тела q определяется следующим выражением:

$$q = k \sigma T^4 \quad (3.1)$$

где: q – мощность излучения, Дж/(с. м²); σ – постоянная Стефана – Больцмана; T – температура тела, К; k – коэффициент черноты тела.

Расчетные адиабатические температуры горения смесей (T_i) и измеренные скорости горения (v_i), по мере возрастания доли углерода в смеси приведены ниже:

$$T_1 = 2200 \text{ K}, v_1 = 10 \text{ мм / с } (Ti + 0.5C)$$

$$T_2 = 2930 \text{ K}, v_2 = 36 \text{ мм / с } (Ti + 0.75C)$$

$$T_3 = 3300 \text{ K}, v_3 = 50 \text{ мм / с } (Ti + C).$$

Для гранулированных смесей независимо от состава ($Ti + 0.5C$, $Ti + 0.75C$, $Ti + C$), длина проникновения излучения в засыпку остается постоянной, так как практически не изменяется гранулометрический состав шихты, который и определяет эффективную длину проникновения излучения [39]. Также можно считать практически неизменной степень черноты гранул, определяемой наличием того количества сажи, которого достаточно, чтобы полностью покрыть частички титана в смеси $Ti + 0.5C$. Таким образом, из вышеизложенного можно сделать следующий вывод: в условиях наших экспериментов изменение мощности излучения при увеличении содержания углерода в смеси вызвано возрастанием температуры горения. Следовательно, относительное возрастание мощности излучения при изменении состава смеси можно представить, как отношение рассчитанных температур горения в четвертой степени (3.1). Эти отношения и соответствующее им отношение линейных (v) и массовых (U) скоростей горения приведены ниже:

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^4 = 3.15, \quad \frac{v_2}{v_1} = 3.6, \frac{U_2}{U_1} = 3.4 \quad (3.2)$$

$$\left(\frac{T_3}{T_1}\right)^4 = 5, \quad \frac{v_3}{v_1} = 5, \frac{U_3}{U_1} = 4.7 \quad (3.3)$$

Из (3.2) и (3.3) видно, что относительная скорость горения возрастает во столько же раз, что и мощность излучения. Проведенное сопоставление относительного изменения лучистого потока и скорости горения при изменении состава смеси позволяет сделать вывод о ведущей роли излучения в механизме распространения волны горения для гранулированных смесей.

Для более подробного выяснения роли лучистого теплообмена в механизме распространения волны горения в гранулированных смесях проводились расчеты времени воспламенения одного слоя гранул (несгоревшего) от другого (сгоревшего) за счет лучистого потока энергии. В проведенных ниже расчетах полагали, что температура сгоревшего слоя гранул постоянна и равна расчетной адиабатической температуре горения данного состава, т.е. использовалось максимально возможное значение температуры. Поэтому значение лучистого потока энергии было максимально возможным, а время нагрева ближайшего несгоревшего слоя гранул до температуры воспламенения было минимальным. Рассчитанное таким образом время воспламенения t_{ign} сравнивали с экспериментально найденным временем сгорания одной гранулы t_{com} . Если бы оказалось, что время воспламенения

t_{ign} больше t_{com} , то следовал вывод о том, что лучистый теплообмен не в состоянии обеспечить наблюдаемую в экспериментах скорость горения. При обратном знаке неравенства теоретически возможно распространение волны горения только за счет лучистого теплообмена.

Для вычисления потока тепла от сгоревшего слоя гранул к несгоревшему при лучистом теплообмене использовалось следующее выражение [41].

$$q_{1,2} = k \cdot \sigma \cdot F_1 \left[\left(\frac{T_h}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_c}{100} \right)^4 \right] \quad (3.4)$$

где k – приведенная степень черноты, σ – постоянная Стефана – Больцмана ($4.9 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{K}^4)$), F_1 – поверхность теплообмена, T_h – температура нагретого тела, T_c – температура более холодного тела. Принимая значение k равным 0.85, значение T_h равным 2200 К, 2900 К, 3300 К для потока тепла с поверхности 1 см^2 (в пренебрежении вторым слагаемым в выражении для $q_{1,2}$) имеем:

$$q_{1,2} = 114 \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{см}^2} (Ti + 0.5C)$$

$$q_{1,2} = 344 \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{см}^2} (Ti + 0.75C)$$

$$q_{1,2} = 576 \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{см}^2} (Ti + C)$$

Так как в соответствии с данными [42] воспламенение смеси Ti + C происходит при нагреве ее до температуры плавления титана $T_{mel} = 1930 \text{ К}$, то вычислим, за какое время при указанных значениях теплового потока поверхность гранул нагреется до этой температуры. При проведении расчетов будем использовать известную формулу для зависимости температуры поверхности полуграниченного тела $T(0, t)$ от времени t при граничных условиях 2-го рода:

$$T(0, t) = T_0 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{q\sqrt{t}}{\sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho}} \quad (3.5)$$

где λ – коэффициент теплопроводности вещества (гранулы), c – его удельная теплоемкость, ρ – плотность, T_0 – начальная температура вещества, которая принималась равной $T_0 = 300 \text{ К}$.

Для упрощения расчетов введем обозначения:

$$\Delta T = T(0, t) - T_0; k = \sqrt{\lambda c \rho} \text{ – коэффициент тепловой активности тела}$$

Перепишем (3.5) в следующем виде:

$$t = \frac{\pi \cdot \Delta T^2 \cdot k^2}{4 \cdot q^2} \quad (3.6)$$

В соответствии с данными [27] значение коэффициента температуропроводности a ($a = \lambda/c\rho$) для смесей, используемых в СВС синтезе, можно положить равным $10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$:

Выражая λ через a , для k получим:

$$k^2 = a \cdot c^2 \cdot \rho^2 \quad (3.7)$$

Подставляя в (3.7) значение теплоемкости используемых в экспериментах смесей $c = 5,5 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ и плотности гранул $\rho = 1,5 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ для k^2 получим $k^2 = 6,8 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}^2}{\text{кг}^2 \cdot \text{м}^4 \cdot \text{с}}$

При подстановке этого значения k^2 в соотношение (3.6) получим для различного состава смесей следующие значения времен зажигания несгоревшего слоя гранул за счет лучистого потока t_{ign1} :

$$t_{\text{ign1}} = 1,2 \text{ с } (Ti + 0,5C), t_{\text{ign2}} = 0,13 \text{ с } (Ti + 0,75C), t_{\text{ign3}} = 0,04 \text{ с } (Ti + C)$$

При определении времени сгорания гранулы t_{com1} поступали следующим образом. Характерный размер гранулы (1 мм) делили на скорость распространения фронта горения по засыпке. Полученные значения времен сгорания гранул t_{com1} приведены ниже:

$$t_{\text{com1}} = 0,1 \text{ с } (Ti + 0,5C), t_{\text{com2}} = 0,028 \text{ с } (Ti + 0,5C), t_{\text{com3}} = 0,02 \text{ с } (Ti + C)$$

Из сравнения значений времен зажигания и сгорания гранул можно сделать вывод о том, что лучистый механизм теплообмена не может обеспечить наблюдаемую в экспериментах скорость горения. Поэтому можно считать, что распространение фронта пламени в гранулированных смесях обеспечивается комбинацией лучистого и кондуктивного механизмов передачи тепла в волне горения.

В связи с этим выводом было определено максимальное расстояние между гранулами, на котором кондуктивный теплообмен обеспечит больший поток тепла, чем лучистый от ближайшей сгоревшей гранулы к несгоревшей, вплоть до момента воспламенения.

Выражение для потока тепла при кондуктивном механизме теплообмена между слоями q_c имеет вид:

$$q_c = \lambda_v \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (3.8)$$

Подставляя в (3.8) значение коэффициента теплопроводности воздуха λ_v при $T = 1500 \text{ К}$ и $p = 1 \text{ атм}$ ($\lambda_v \approx 0,1 \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{м} \cdot \text{К}}$), и приравнивая q_c значению потока энергии при лучистом теплообмене $q_{1,2}$ для каждого состава, получим:

$$\Delta x_1 = 23 \text{ мкм } (Ti + 0,5C), \Delta x_2 = 28 \text{ мкм } (Ti + 0,5C), \Delta x_3 = 24 \text{ мкм } (Ti + C).$$

При вычислении Δx_1 принимали, что температура сгоревшей гранулы равна адиабатической температуре горения данного состава, а температура несгоревшей гранулы – температуре плавления титана. Как следует из полученных результатов, кондуктивный теплообмен является определяющим в малой окрестности непосредственного касания гранул. Из-за малого размера области с преобладающим нагревом за счет кондуктивного теплообмена для определения температуры поверхности необходимо учитывать

неоднородный характер распределения температуры в несгоревшей грануле. Расчеты показывают, что радиус окружности с преобладающим нагревом за счет кондуктивного теплообмена составляет примерно 115 мкм (при расчете радиуса окружности полагали, что гранулы имеют форму шара). Поэтому в этой области существует большой отток тепла в соседние части гранулы, увеличивающий время нагрева поверхности до температуры воспламенения.

Сравнение скорости горения гранулированных смесей состава $Ti + C$ (50 мм/с) с известными из литературы данными для прессованных образцов из смеси аналогичного состава (20–40 мм/с) [3, 38, 43, 44] показало, что скорость горения гранулированных смесей выше, чем у прессованных образцов. Можно предположить, что такая высокая скорость горения объясняется специфическими особенностями реагентов, используемых при приготовлении данной смеси. Другой причиной такой высокой скорости горения является изменение структуры исходной смеси, т.е. грануляция. Для проверки этих предположений были проведены опыты по определению скорости горения с прессованными образцами из такой же самой смеси состава $Ti + C$, которая использовалась в предыдущих экспериментах. Эксперименты проводились следующим образом. Из предварительно высушенной при 100 °С исходной шихты прессовали образцы диаметром 10 мм и высотой 9.8–11.8 мм. При такой высоте образцов их масса менялась в пределах 1.6–2.3 г, а относительная плотность ρ_{rel} менялась от 0.56 до 0.675. Для измерения скорости горения на боковой поверхности образцов просверливали два отверстия диаметром 0,5 мм и глубиной около 4 мм под термопары. Расстояние между термопарами составляло 5–6 мм. Для измерений использовали термопары из сплавов BP5/BP20 толщиной 100 мкм. Образцы устанавливали в реактор объемом 2 л и поджимали сверху грузом 60 г для устойчивости в процессе горения. Эксперименты проводили в аргоне при атмосферном давлении. Образец поджигали с нижнего торца вольфрамовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Расстояние от нижнего торца, где поджигался образец, до первой термопары составляло не менее 4 мм. Сигналы от термопар через АЦП L780 с частотой дискретизации 1 кГц записывались в память компьютера, что позволяло определить время прохождения фронтом горения расстояния между термопарами. Скорость горения рассчитывали как отношение расстояния между термопарами к времени его прохождения волной горения. Возможное расширение образца в зоне прогрева при расчете скорости горения в соответствии с результатами [31] не учитывали. Оказалось, что при увеличении плотности образцов скорость горения проходит через максимум, что коррелирует с данными работы [3], однако даже максимальное значение скорости горения (35 мм/с) остается заметно ниже скорости горения гранулированной шихты. Следовательно, высокую скорость горения гранулированной смеси нельзя объяснить специфическими особенностями данной конкретной смеси, т.к. скорость горения прессованных образцов попадает в интервал скоростей горения смеси $Ti + C$, известных из литературы. Как известно, на скорость горения прессованных образцов из смеси $Ti + C$ заметное тормозящее влияние оказывает примесное газовыделение в зоне прогрева волны горения [31]. Для умень-

шения количества примесных газов в смеси использовалась термовакуумная обработка (ТВО). ТВО образцов проводили в вакууме при давлении 0,5–1 Па в кварцевой трубке с внутренним диаметром 20 мм, помещаемой в цилиндрическую печь в условиях непрерывной откачки. Для предотвращения окисления образцы обертывали молибденовой фольгой и засыпали порошком титана, который служил геттером. Образцы нагревали вместе с печью до 700 °С, выдерживали 30 мин, охлаждали вместе с печью до комнатной температуры, после чего выключали форвакуумный насос. Образцы выдерживали в остаточном вакууме 12–15 часов, затем в трубку напускали воздух и извлекали их. Эксперименты по определению скорости горения проводили в той же установке и по той же методике, что и для прессованных образцов, не прошедших ТВО в аргоне при атмосферном давлении. Было показано, что ТВО приводит к увеличению скорости больше чем в 2 раза. Средняя скорость горения дегазированных образцов равна 65 мм/с, что больше скорости горения гранулированной смеси. Следовательно, наиболее вероятной причиной увеличения скорости горения гранулированной смеси является увеличение скорости горения самих гранул. Этот эффект достигается из-за облегчения отвода примесных газов из зоны прогрева волны горения, распространяющейся по грануле.

Если допустить, что скорость горения гранулы близка к скорости горения смеси, прошедшей ТВО, то можно оценить вклад времени воспламенения в общее время горения засыпки. Для этого из суммарного времени сгорания гранулы характерного размера (1 мм), определенного экспериментально, надо вычесть предполагаемое время сгорания гранулы: $1/50 - 1/65 = 4.6 \cdot 10^{-3}$ с, т.е. время воспламенения составляет 23% от времени сгорания засыпки. Следует отметить еще два интересных факта. В тех работах, которые проанализировали авторы [3, 38, 43, 44], а также в экспериментах, проведенных ими, скорость горения прессованных образцов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) была больше, чем у наших образцов насыпной плотности. Однако для гранулированных смесей соотношение между скоростями горения зависит от содержания углерода в смеси. Если для $x = 0.5$ скорость горения прессованных образцов [38, 43] больше, чем у гранулированных, то, как уже отмечалось, для $x = 1$ скорость горения прессованных образцов [3, 38, 43, 44] меньше, чем у гранулированных. Для смесей с $x = 0.75$ скорость горения прессованных образцов [38] и гранулированных засыпок практически равна. Такие же соотношения между скоростью горения гранулированных смесей насыпной плотности и прессованными образцами получались в экспериментах, проведенных авторами (рис. 3.6). Зависимость скорости горения от состава для порошковых и гранулированных смесей насыпной плотности, а также для прессованных образцов, показаны на рис. 3.6. Как видно из рисунка, заметный рост скорости горения для порошковых и прессованных образцов наблюдается только при изменении состава смесей от $x = 0.5$ до $x = 0.75$. В интервале $0.75 < x < 1$ увеличение скорости горения составляет всего 10 процентов. Для гранулированной смеси заметный рост скорости горения наблюдается во всем исследованном интервале изменения содержания сажи в смеси. Этот результат является дополнительным подтверждением того факта, что механизм распространения волны горения в гранулирован-

ных смесях отличается от порошковых смесей как насыпной плотности, так и прессованных.

Кратко суммируем результаты исследования, описанного в этом параграфе.

Выявлено увеличение скоростей горения гранулированных смесей титана с сажей при увеличении доли углерода в смеси. Показано, что линейная скорость горения гранулированных смесей в несколько раз выше, чем у аналогичных по составу порошковых.

Показано, что массовые скорости горения гранулированных смесей существенно выше, чем у аналогичных по составу порошковых смесей, несмотря на более низкую насыпную плотность засыпки.

На основании экспериментальных данных и проведенных расчетов установлена заметная роль лучистого теплообмена в механизме распространения волны горения по гранулированным смесям. Сделан вывод о том, что распространение фронта горения в гранулированных смесях обеспечивается комбинацией лучистого и кондуктивного механизмов передачи тепла. Специально проведенные эксперименты с прессованными образцами показали, что высокая скорость горения гранулированных смесей не связана со специфическими особенностями исходных реагентов.

Установлено, что более низкая скорость горения прессованных образцов по сравнению с гранулированными для состава $Ti + xC$ связана с тормозящим действием примесного газовыделения. Дано объяснение этому факту в рамках конвективно-кондуктивной модели.

Показано, что скорость горения прессованных образцов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) больше, чем у образцов насыпной плотности; а скорость горения гранулированных образцов может быть как ниже, так и выше, чем у прессованных, в зависимости от содержания углерода в смеси.

Рисунки к § 3

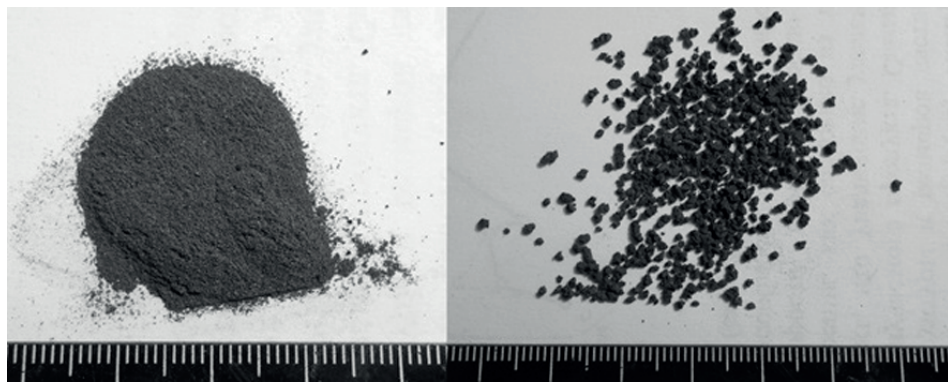


Рис. 3.1. Фотография смеси до и после грануляции

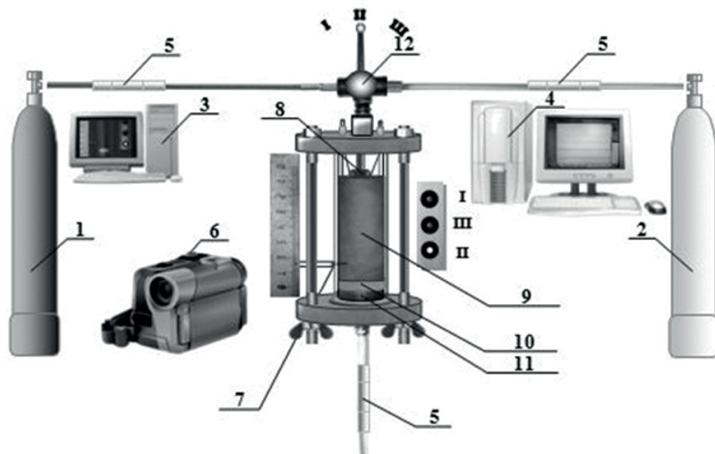


Рис. 3.2. Схема экспериментальной установки. 1 – баллон с азотом, 2 – баллон с аргонном, 3 – компьютер для записи видеосигнала, 4 – компьютер для записи показаний датчиков через АЦП, 5 – датчики расхода и давления, 6 – цифровая видеокамера, 7 – термопара из вольфрам-рений 5/20 (в данной работе не используется), 8 – электрическая спираль, 9 – шихта, 10 – слой минеральной ваты, 11 – металлическая сетка, 12 – переключатель газа (положение I – азот; II – аргон; III – подача газа перекрыта).

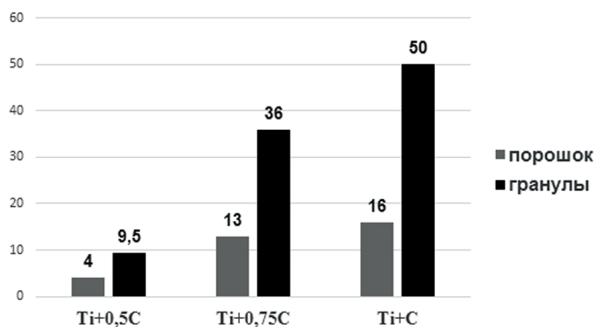


Рис. 3.3. Скорости горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + xC$ (мм/с)

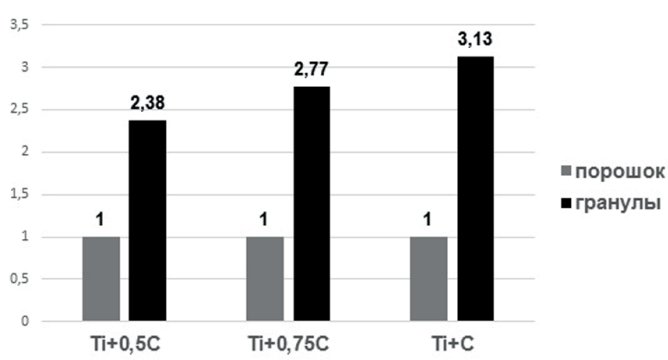


Рис. 3.4. Относительное изменение линейных скоростей горения гранулированных смесей по сравнению с порошковыми смесями

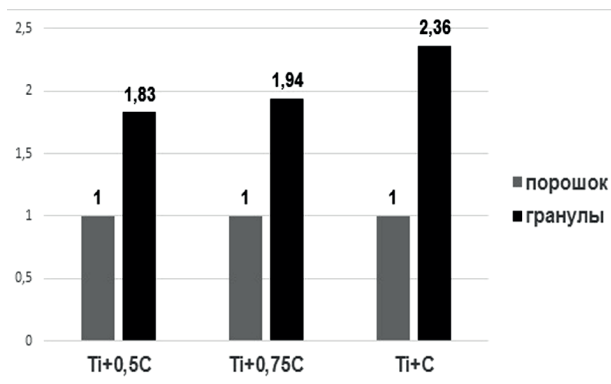


Рис. 3.5. Относительное изменение массовых скоростей горения гранулированных смесей по сравнению с порошковыми смесями

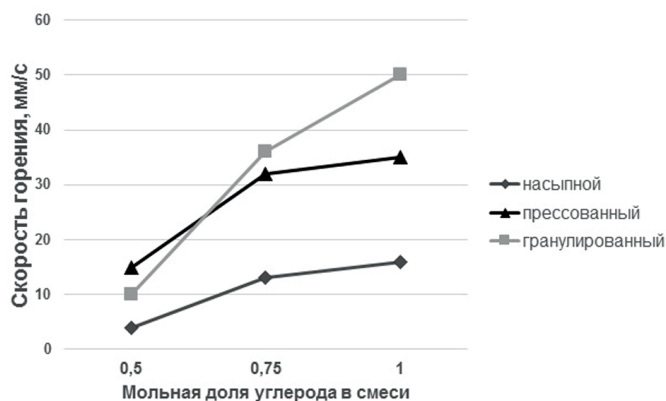


Рис. 3.6. Скорости горения порошковых, прессованных и гранулированных смесей Ti + xC.

В следующем параграфе описаны экспериментальные исследования закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей Ti + 0.5C, Ti + 0.75C, Ti + C в потоке инертного (аргон) и активного (азот) газов при разных перепадах давления. Показано, что с ростом доли углерода в смеси влияние перепада давления на скорость горения порошковых смесей снижается, причем для смеси Ti + C перепад давления в 1 атм практически не оказывает влияния на скорость горения. Полученные данные позволяют говорить о неравновесном механизме горения гранулированных смесей Ti + xC в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется особенностями кинетики взаимодействия титана с азотом и углеродом. Проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что поток активного газа поджигает с поверхности гранулы и играет ведущую роль в механизме распространения волны горения. Установлено, что механизм горения гранулированной шихты в спутном потоке азота для всех исследованных смесей принципиально отличается от горения порошковой шихты в потоке азота.

§ 4. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($x > 0.5$) в спутном потоке газа

Горение порошков переходных металлов или их смесей с неметаллами (углерод, бор) в атмосфере инертного или активного газа является эффективным способом синтеза различных керамических и композиционных материалов [45–47]. Отдельный интерес представляет система $Ti - C$, продукты горения которой (карбид, карбонитрид титана) могут иметь как самостоятельное применение, так и быть основой для широкого спектра композиционных материалов. В данной работе проводилось исследование закономерностей горения гранулированных и порошковых смесей $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) насыпной плотности при вынужденной фильтрации активного или инертного газа через засыпку шихты (спутный поток). Такой подход позволяет сделать синтез управляемым, целенаправленно влиять на скорость горения, химический и фазовый состав конденсированных продуктов при варьировании величины и состава газового потока через образец.

Особый интерес с научной точки зрения представляет горение смесей $Ti + xC$ ($x > 0.5$) в потоке активного газа, т.к. ранее для смеси $Ti + 0.5C$ нами было показано, что горение гранулированной шихты в спутном потоке азота принципиально отличается от горения порошковой шихты в потоке азота [40, 48]. При горении порошковых смесей $Ti + 0.5C$ в потоке азота наблюдается двухфронтная структура [48], причем скорость первого фронта (фронта карбидизации) определяется взаимодействием титана с углеродом, а второго (фронта азотирования) – взаимодействием не прореагировавшего в первом фронте титана с азотом. При этом скорость каждого из фронтов реакции, согласно работе [48], должна определяться своим механизмом распространения: для фронта карбидизации – конвективно-кондуктивным [21], а для фронта азотирования – фильтрационным [49]. Для гранулированных же составов $Ti + 0.5C$ было показано [40], что, в отличие от порошковых смесей, при горении в потоке азота наблюдается только один фронт, т.к. реакция взаимодействия азота с титаном уже при перепаде давлений, равном 1 атм, играет ведущую роль в механизме распространения волны горения. На основании проведенных исследований в [40] предложен следующий механизм распространения фронта горения в засыпке из гранулированной шихты $Ti + 0.5C$ в спутном потоке азота. Азот, фильтруясь через сгоревшие продукты, нагревается и воспламеняет поверхность гранул. В результате взаимодействия азота с титаном на поверхности гранул развивается высокая температура, что приводит к инициированию реакции титана с углеродом. Фронт этой реакции распространяется внутрь гранулы, в результате чего начинается интенсивное газовыделение из гранулы. Источником примесного газовыделения является как титан, так и продукты разложения поливинилбутирала [40, 50–52]. После сгорания гранулы примесное газовыделение прекращается, и фильтрующийся азот начинает поступать внутрь гранулы.

Согласно термодинамическим расчетам, азот не вытесняет углерод из карбида титана. Поэтому можно ожидать, что при увеличении доли углерода в порошковой смеси пропадет второй фронт, т.к. все большее количество титана прореагирует в первом фронте с углеродом с образованием карбида титана. Особый интерес вызывают закономерности горения состава $Ti + C$ в азоте, для которого по данным термодинамических расчетов продуктом реакции является только стехиометрический карбид титана. Следовательно, азот должен вести себя так же, как и инертный газ и проходить через фронт реакции. Однако реакция титана с азотом начинается уже при температуре $882\text{ }^{\circ}\text{C}$ [53], т.е. в зоне прогрева волны горения порошковой смеси при температуре ниже температуры плавления титана ($T_{пл} = 1660 \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [54]) и совпадает с температурой фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) в титане [54]). В результате взаимодействия титана с азотом на поверхности частиц титана образуется слой нитрида, который имеет температуру плавления большую, чем температура плавления титана. Как повлияет образование этого слоя на механизм и скорость распространения фронта горения порошковой смеси $Ti + C$ в спутном потоке азота, состав получаемых продуктов горения достоверно спрогнозировать невозможно. Например, можно ожидать, что образование слоя нитрида приведет к реализации нестационарного режима горения.

Как уже было отмечено, для гранулированной смеси состава $Ti + C$, согласно термодинамическим расчетам, азот также должен вести себя, как и инертный газ, т.е. не участвовать в химической реакции. С другой стороны, на основании данных работы [40] можно ожидать, что поток активного газа будет поджигать гранулу с поверхности, обеспечивая более высокую скорость горения, чем в потоке инертного газа, и в дальнейшем не принимать участия в химической реакции. Это означает, что открывается возможность управления скоростью горения за счет потока активного газа практически без изменения химического состава продуктов. Однако реализация этой возможности зависит от того, насколько возрастет скорость фронта горения гранулированной смеси при увеличении содержания углерода. Как показывают термодинамические расчеты, адиабатическая температура горения возрастает при увеличении содержания сажи в смеси, что может привести к увеличению скорости горения как самих гранул, так и всей засыпки. Кроме того, следует учесть, что так же, как и в наших предыдущих работах [37, 40, 48], на величину абсолютного значения давления газа (и, следовательно, расхода газа через засыпку) накладывались ограничения, обусловленные требованиями к безопасности процесса (не более 2 атм). В соответствии с [55] при таком давлении в случае разрыва газовой магистрали или реакционного сосуда, возникновение ударной волны невозможно.

Нами были проведены экспериментальные исследования закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + 0.5C$, $Ti + 0.75C$, $Ti + C$ в потоке инертного (аргон) и активного (азот) газов при разных перепадах давлений. Сопоставление скоростей горения в потоке активного или инертного газов позволит разделить влияние конвективного теплопереноса фильтрующимся газом и химического взаимодействия азота с титаном на процесс горения. Сравнение же закономерностей горения порошковых

и гранулированных составов в потоке газа при одинаковом перепаде давления позволит сделать обоснованные выводы о влиянии гранулирования на механизм распространения волны горения в смесях $Ti + xC$.

Используемые в работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1.

Применяемые вещества и реагенты

	Марка	Размер частиц
Титан	ПТМ	20–100 мкм
Сажа	П-803	1–2 мкм
Аргон	1 сорт (99.987%)	
Азот	1 сорт (99.987%)	
Поливинилбутираль		1–2 мкм
Спирт этиловый	Технический, 95%	
Вода дистиллированная		

Гранулирование составов проводилось следующим образом: исходную порошковую смесь $Ti + xC$ перемешивали в течение 1 ч. в смесителе типа «пьяная бочка». Затем к полученной смеси добавляли 4% (масс.) раствор поливинилбутираля в этиловом техническом спирте. Полученная после смешения пастообразная масса протиралась через сито с размером ячейки 1,25 мм. Для придания полученным частицам сферической формы они окатывались на вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивали на воздухе в течение 10 ч. и рассеивали на вибросите. В данной работе использовали гранулы с размерами 0,63–1,6 мм. Внешний вид смеси до и после грануляции представлен на рис. 3.1.

Исследование закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке (см. рис. 3.2).

Данная установка позволяет сжигать смеси как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. Скорость горения определяется на основании покадровой обработки видеозаписей процесса горения. Для создания разности давлений на торцах образца, равной 1 или 2 атм., были использованы два способа: 1) подача газа осуществлялась с верхнего торца при давлении, равном 2 атм., а на выходе установки давление было равно атмосферному (1 атм.), 2) увеличенный перепад давления (2 атм.) и, соответственно, поток газа через образец обеспечивался подключением к нижнему торцу через газовую магистраль форвакуумного насоса, а на верхнем торце давление было равно 2 атм. Для краткости изложения в дальнейшем для случая 1 будем писать $\Delta P = 1$ атм., а для случая 2 – $\Delta P = 2$ атм. Для исключения усадки исходной смеси в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом проводилась продувка засыпки потоком аргона. Также продув аргоном позволял экспериментально определить коэффициент газопроницаемости засыпки.

Предварительно были измерены насыпные плотности и коэффициенты газопроницаемости используемых смесей, а также рассчитаны их относительные плотности ρ_{rel} . Для расчета теоретической плотности смеси $\rho_{\text{теор}}$ ($\rho_{\text{теор}} = 3,75 \text{ г/см}^3$) плотность углерода принималась равной плотности графита $\rho_{\text{C}} = 2,26 \text{ г/см}^3$. Полученные данные приведены в таблицах 4.2, 4.3.

Таблица 4.2.

Насыпные (г/см³) и относительные (в скобках) плотности смесей

Состав смеси	порошок	гранулы
Ti + 0,5C	1 (0,27)	0,77 (0,21)
Ti + 0,75C	1 (0,27)	0,7 (0,19)
Ti + C	0,9 (0,24)	0,68 (0,18)

Таблица 4.3.

Коэффициенты газопроницаемости, Дарси

Состав смеси	порошок	гранулы
Ti + 0,5C	3	22
Ti + 0,75C	3	23
Ti + C	2,5	24

Как видно из данных таблицы 4.3, увеличение содержания углерода практически не влияет на газопроницаемость смесей. При этом коэффициент газопроницаемости гранулированных смесей в 7–9 раз выше, чем у порошковых.

Расчет газопроницаемости засыпки k осуществляли по формуле, приведенной в [56], на основании данных, полученных в экспериментальной установке, используемой для сжигания:

$$k = \frac{2P_1\mu QL}{S(P_1^2 - P_2^2)},$$

где k – газопроницаемость, дарси, Q – объемный расход газа (см³/с) при атмосферном давлении, L – высота засыпки (см), S – площадь поперечного сечения кварцевой пробирки (см²), P_1 – давление газа у верхнего торца образца (атм), P_2 – давление газа у нижнего торца образца, атм), μ – вязкость газа (спз). При вычислении газопроницаемости засыпки k значения P_1 и P_2 для каждого конкретного эксперимента определялись по датчикам давления газа (рис. 3.2), которые расположены максимально близко к соответствующим торцам образца.

Важно отметить, что значения общего перепада давления $\Delta P = 1$ атм. и $\Delta P = 2$ атм. задавались для начала входной и конца выходной газовых магистралей установки и могли отличаться от разности $P_1 - P_2$ на торцах образца. Поскольку длина входной магистрали равна 0,8 м и не содержит дополнительных сопротивлений (например, фильтров), то давление на верхнем торце образца P_1 совпадает с давлением на входе в установку, что и фиксируется датчиками давления. Выходная же магистраль длиннее (более 2 м),

что обусловлено необходимостью отвода выходящих газов в вытяжную камеру и содержит фильтр для предотвращения засорения датчиков и вакуумного насоса. Поэтому реальное давление газа на нижнем торце образца P_2 могло отличаться от давления на конце выходной магистрали.

Значения расходов газа для исходных смесей при различном перепаде давлений приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4.

Расходы газа для порошковых и гранулированных смесей (средние значения), л/ч

	$\Delta P = 1$ атм.		$\Delta P = 2$ атм.
	порошковая смесь	гранулированная смесь	гранулированная смесь
Ti + 0,5C (аргон)	180	650	1450
Ti + 0,5C (азот)	230	800	1800
Ti + 0,75C (аргон)	190	720	1500
Ti + 0,75C (азот)	240	800	1850
Ti + C (аргон)	190	730	1650
Ti + C (азот)	240	800	2000

Ввиду того, что механизм влияния потока инертного и активного газа на скорость горения составов Ti + xC различный, а также из-за большого количества экспериментальных данных анализ результатов в потоках аргона и азота будет проводиться раздельно. Ниже будет приведена сводная таблица значений скоростей горения для порошковых и гранулированных смесей Ti + 0.5C, Ti + 0.75C, Ti + C как в потоке инертного (аргон), так и активного (азот) газов при различных перепадах давления.

Влияние потока инертного газа (аргона) на скорости горения порошковых смесей

Данные по линейным скоростям горения порошковых смесей Ti + xC при наличии потока инертного газа и без него сведены в гистограмму, представленную на рис. 4.1.

Как видно из рис. 4.1, с ростом доли углерода в смеси влияние перепада давления на скорость горения сильно снижается, причем для смеси Ti + C он практически не оказывает влияния на скорость горения. Это явилось несколько неожиданным результатом, т.к. ранее было показано, что система титан + углерод горит по конвективно-кондуктивному механизму [37], согласно которому спутный поток газа должен приводить к увеличению скорости горения. Однако наблюдаемому в экспериментах эффекту можно дать объяснение с позиции той же самой конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ). Из-за высокой скорости горения смеси Ti + C, и, соответственно, высокой скорости примесного газовыделения давление, создаваемое примесным газовыделением во фронте горения, становится равным или большим, чем давление аргона на верхнем торце образца при 2 атм. Поэтому перепад давления в 1 атм. перестает оказывать влияние на скорость распространения волны горения. Увеличение давления примесного

газа во фронте горения также может быть вызвано уменьшением проницаемости шихты с увеличением содержания сажи в смеси.

Влияние потока инертного газа (аргона) на скорости горения гранулированных смесей

Данные по линейным скоростям горения гранулированных смесей $Ti + xC$ без потока инертного газа и при его наличии сведены в гистограмму, представленную на рис. 4.2.

Как видно из данных, представленных на рис. 4.2, скорость горения гранулированных смесей $Ti-C$ в несколько раз выше, чем порошковых того же состава, а влияние потока инертного газа на скорость горения в целом незначительное. Относительное влияние потока газа на скорость горения (отношение скорости горения засыпки в потоке газа к скорости горения без потока газа) уменьшается при увеличении доли углерода в смеси, что связано с более высокими значениями скорости горения. Этот результат находится в согласии с выводами теории фильтрационного горения, в соответствии с которой [49] скорость горения при спутном потоке газа U_c можно представить в следующем виде:

$$U_c = U_{c0} (1 + U_{con} / U_{c0}) \quad (4.1)$$

где U_{c0} – скорость фронта горения в отсутствии потока газа, U_{con} – скорость нагрева пористого вещества газовым потоком:

$$U_{con} = c_g G_0 / c_s \rho_s \quad (4.2)$$

G_0 – массовый поток втекающего газа, c_g – теплоемкость втекающего газа, c_s – теплоемкость пористого вещества, ρ_s – насыпные плотности смесей, $г/см^3$. Для смеси $Ti + C$: $c_{sTi+C} = 550 Дж/(кг*К)$; $c_{gAr} = 521 Дж/(кг*К)$; $\rho_{sTi+C} = 680 кг/м^3$; $G_0 = 2 кг/(м^2*с)$, $U_{con} = 2.8 мм/с$. Практически такие же значения скорости волны нагрева пористого вещества газовым потоком U_{con} получаются и для смесей $Ti + 0.5C$ и $Ti + 0.75C$. Результаты вычислений дают верхнюю оценку для U_{con} , и, соответственно, для прироста скорости горения гранулированных смесей $U_c - U_{c0}$, т. к. при расчетах использовались значения расхода и плотности газа, а также теплоемкости титана при комнатной температуре.

Экспериментально определенные значения прироста скорости горения гранулированных смесей $U_c - U_{c0}$ за счет потока аргона при различном перепаде давлений показаны на рис. 4.3.

Как видно из рис. 4.3, прирост скорости горения почти одинаков для всех составов и примерно равен 5 мм/с при каждом увеличении перепада давления на 1 атм. Причиной одинакового влияния потока газа на изменение скорости горения является практически одинаковый расход аргона при одинаковом перепаде давлений для всех составов исходной смеси (см. таблицу 4.4). Обращает на себя внимание отличие почти в два раза рассчитанных и экспериментально определенных значений прироста скорости горения. Однако эта разница может возникнуть из-за лучшего контакта гранул за счет перепада давления, вызванного потоком фильтрующегося газа, а также может быть вызвано возрастанием температуры горения за счет эффекта Ал-

душина – Сеплярского [49]. Более низкое значение $U_c - U_{c0}$ при $\Delta P = 1$ атм. для состава $Ti + 0.5C$ можно объяснить тем фактом, что в процессе горения этой смеси наблюдалась усадка засыпки по длине, что могло приводить к уменьшению газопроницаемости образца и, соответственно, уменьшению величины потока газа. На других использованных в данной работе составах усадка не наблюдалась.

Необходимо отметить, что наблюдаемое увеличение скоростей горения порошковых смесей за счет продува инертным газом имеет другую природу, т. к. в порошковых смесях реализуется конвективно-кондуктивный механизм распространения зоны реакции [21]. В соответствии с этой моделью, скорость проникновения расплава в исходную шихту и есть скорость распространения волны горения. Поэтому наблюдаемый рост скоростей горения порошковых смесей вызван увеличением перепада давлений газа перед слоем расплава и за ним. Действительно, расчетное значение увеличение скорости горения за счет конвективного переноса тепла потоком аргона $U_c - U_{con}$ не должно превышать 1 мм/с, т. е. находится ниже точности наших экспериментов.

Влияние потока активного газа (азота) на скорость горения порошковых смесей

Данные по линейным скоростям горения порошковых смесей при наличии потока активного газа (азота) представлены на рис. 4.4. Из сравнения данных, приведенных на рис. 4.3 и рис. 4.4, видно, что спутный поток азота изменяет скорость горения порошковых смесей практически так же, как и поток аргона. Этот результат является следствием конвективно-кондуктивного механизма горения для фронта карбидизации порошковых смесей и находится в согласии с выводами конвективно-кондуктивной модели горения [21]. Если для смесей $Ti + 0.5C$, $Ti + 0.75C$ совпадение влияния азота и аргона на скорость горения можно объяснить полным потреблением азота во втором фронте (фронте азотирования), то для смеси $Ti + C$ причина совпадения другая. Как указано выше, из-за высокой скорости горения смеси $Ti + C$, и, соответственно, высокой скорости примесного газовыделения, давление, создаваемое примесным газовыделением во фронте горения, становится равным или большим давления азота на верхнем торце образца в 2 атм. Поэтому перепад давления в 1 атм. перестает оказывать влияние на скорость распространения волны горения.

Как и ожидалось, при увеличении содержания сажи в смеси меняется структура волны горения. Если для порошковой смеси $Ti + 0.5C$, так же, как и в [40], при горении в потоке азота наблюдается двухфронтная структура с отдельными фронтами карбидизации и азотирования, то для смеси $Ti + 0.75C$ второй фронт по яркости был слабо отличим от первого. Для стехиометрического состава $Ti + C$ второй фронт вообще не наблюдался.

Такое изменение структуры волны горения можно объяснить следующим образом. Согласно термодинамическим расчетам, азот не вытесняет углерод из карбидов титана. Поэтому можно ожидать, что при увеличении доли углерода в порошковой смеси пропадет второй фронт, т. к. все большее количество титана прореагирует в первом фронте с углеродом с образова-

нием карбида титана [48]. В соответствии с этими представлениями для смеси $Ti + 0.5C$ после прохождения первого фронта половина титана должна оставаться непрореагировавшей, и во втором фронте (фронте азотирования) выделяется большое количество тепла. Разница между расчетными температурами в первом и во втором фронте составляет $1000\text{ }^{\circ}C$, за счет чего фронт азотирования существенно более яркий, нежели фронт карбидизации. Для смеси $Ti + 0.75C$ разница между расчетными температурами в первом и во втором фронте составляет $300\text{ }^{\circ}C$, и на видеосъемке фронты становятся практически неразличимы. При горении смеси $Ti + C$ второй фронт отсутствует. Такое представление о последовательности превращения в волне горения согласуется с результатами рентгенофазового и химического анализов конденсированных продуктов. Согласно данным химического анализа содержание азота (масс. %) в продуктах реакции уменьшается при увеличении доли углерода в исходной смеси и составляет 8% для $Ti + 0.5C$, 4% для $Ti + 0.75C$, 1.7% для $Ti + C$. Согласно данным рентгенофазового анализа состав продуктов горения при увеличении доли углерода в исходной смеси меняется от смеси фаз карбонитридов титана $TiC_{0.3}N_{0.7}$ и $TiC_{0.7}N_{0.3}$ ($Ti + 0.5C$, $Ti + 0.75C$) до TiC ($Ti + C$).

Влияние потока активного газа (азота) на скорость горения гранулированных смесей

Данные по изменению линейных скоростей горения гранулированных смесей при наличии потока азота сведены в гистограмму, представленную на рис. 4.5.

Анализируя данные, представленные на рис. 4.5, необходимо обратить внимание на возможность существенного изменения скорости горения гранулированных смесей за счет потока активного газа. Действительно, скорость горения смеси $Ti + 0.5C$ в потоке азота при $\Delta P = 2\text{ атм.}$ больше, чем смеси $Ti + 0.75C$ без потока, а смеси $Ti + 0.75C$ при том же перепаде давления больше, чем скорость горения смеси $Ti + C$ без потока и практически равна скорости горения этой смеси при $\Delta P = 1\text{ атм.}$ Также необходимо отметить, что максимальное расчетное увеличение скорости горения гранулированных смесей за счет конвективного переноса тепла потоком азота, проведенное с использованием выражения (4.2), при данных расходах газа составляет 4–5 мм/с при каждом возрастании перепада давления на одну атмосферу.

Поэтому полученные в экспериментах значения прибавки скорости горения при наличии перепада давления (см. рис. 4.6) нельзя считать вызванными конвективным переносом тепла потоком азота в предположении о полном прогреве пористого вещества, поскольку эти значения значительно больше 4–5 мм/с. Полученные данные позволяют говорить о неравновесном механизме горения гранулированных смесей $Ti + xC$ в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется особенностями кинетики взаимодействия титана с азотом и углеродом. Активное взаимодействие порошка титана с азотом начинается при температуре $882\text{ }^{\circ}C$ – температуре фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) в титане [53, 54], а реакция порошка титана с углеродом при температуре плавления ти-

тана [42]. Особенно ярко неравновесный механизм проявляется при горении смеси $Ti+C$, для которой по данным термодинамических расчетов продуктом реакции является только стехиометрический карбид титана. Следовательно, азот должен вести себя так же, как и инертный газ. Однако проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что поток активного газа поджигает гранулу с поверхности и играет ведущую роль в механизме распространения волны горения. Согласно данным химического анализа, поток азота незначительно влияет на химический состав продуктов горения гранулированной смеси $Ti + C$ (содержание азота в продуктах реакции не превышает 1 % (масс.)), а по данным рентгенофазового анализа продукты горения содержат только фазу TiC .

На основании проведенных исследований распространение фронта горения в засыпке из гранулированной шихты $Ti + xC$ в спутном потоке азота можно представить себе следующим образом. Азот, фильтруясь через сгоревшие продукты, нагревается и воспламеняет поверхность гранул. На поверхности развивается высокая температура, что приводит к инициированию реакции $Ti + C$. Фронт этой реакции распространяется внутрь гранулы, в результате чего начинается интенсивное газовыделение из гранулы. После сгорания гранулы для смеси $Ti + C$ процесс на этом заканчивается, а для смесей $Ti + 0.5C$ и $Ti + 0.75C$ фильтрующийся азот начинает поступать внутрь гранулы. Следовательно, горение гранулированной шихты в спутном потоке азота для всех исследованных смесей принципиально отличается от горения порошковой шихты в потоке азота. Причиной такого кардинального изменения механизма распространения зоны реакции является прежде всего изменение структуры пористой среды, облегчающее, с одной стороны, фильтрацию газа через образец (макроуровень), а с другой, уменьшающее поверхность контакта частиц титана и азота и затрудняющее подвод газа к каждой частице полупродукта из-за необходимости фильтрации газа внутрь гранулы, т. е. появление так называемого мезоуровня.

На основании полученных экспериментальных данных вычислим значение коэффициента теплообмена a_h между фильтрующимся газом и гранулами, необходимое для распространения волны воспламенения гранул потоком азота. Подробное вычисление значения a_h проведем для смеси $Ti + C$, т. к. в этом случае можно считать, что азот практически не потребляется в процессе горения.

Прежде чем перейти к непосредственному вычислению a_h , найдем соотношение между временем прогрева частицы:

$t_h = r_p^2 / a$, где r_p – радиус частицы ($r_p = 0.05$ см), a – коэффициент температуропроводности (принимается равным $10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ [57]) и временем ее сгорания t_{com} (на основе экспериментальных данных). При определении времени сгорания гранулы t_{com} поступали следующим образом. Характерный размер гранулы $2 r_p$ (1 мм) делили на скорость распространения фронта горения по засыпке u_c при $\Delta P = 1$ атм. ($u_c = 60$ мм/с).

Подставляя значения r_p и a в формулу для времени прогрева t_h , получим: $t_h = r_p^2 / a = 0.25 \text{ с}$, а для времени сгорания: $t_{com} = 1.67 \cdot 10^{-2} \text{ с}$.

Таким образом, отношение $t_{com} / t_h = 6.67 \cdot 10^{-2}$, т. е. если бы время зажигания частицы было бы равно времени ее сгорания, то за это время прогрелось

бы примерно 10% от ее массы. Так как время зажигания меньше времени сгорания и намного меньше характерного времени прогрева гранулы, то для оценки a_h можно пользоваться моделью полубесконечного тела. Так же, как и в предыдущих работах [40], будем считать, что воспламенение гранулы в потоке азота происходит при нагреве поверхности до температуры фазового перехода титана, т.е. до 882⁰С (для простоты расчетов будем считать эту температуру равной 900⁰С)

Выражение для температуры поверхности полубесконечного тела $T(0, t)$ при граничных условиях 3-го рода имеет вид [58]:

$$\frac{T(0, t) - T_0}{T_g - T_0} = 1 - \varphi(H\sqrt{at}) \quad (4.3)$$

где T_0 – начальная температура тела, T_g – температура нагретого газа, $\varphi(\omega) = \exp(\omega^2) \cdot (1 - \text{erf}(\omega))$ – табличная функция, $H = \alpha_h / \lambda_c$, λ_c – коэффициент теплопроводности гранулы.

Рассчитаем a_h для смеси $Ti + C$. Примем, что температура газа равна расчетной адиабатической температуре горения смеси: $T_g = 3300 \text{ K}$.

Подставляя в левую часть (3) значения $T(0, t) = 1200 \text{ K}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, и $T_g = 3300 \text{ K}$, найдем:

$$\varphi(H\sqrt{\alpha_h t_{com}}) = 0.7$$

По данным таблиц этому значению функции соответствует следующее значение аргумента

$$H\sqrt{\alpha_h t_{com}} = 0.35 \quad (4.4)$$

Из (4.4) для a_h имеем:

$$\alpha_h = \frac{0.35\lambda_c}{\sqrt{at_{com}}} \quad (4.5)$$

Для нижней оценки необходимого значения a_h будем использовать следующие значения времени сгорания гранулы и коэффициента теплопроводности шихты: $t_{com} = 1.67 \cdot 10^{-3} \text{ с}$

$$\lambda_c = 1 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} [25],$$

тогда

$$\alpha_h \geq 2.7 \cdot 10^3 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$$

При вычислении a_h для смесей $Ti + 0.5C$ и $Ti + 0.75C$ возникает неопределенность в значении T_g в формуле (4.3), т.к. из-за трудности азотирования гранул мы не знаем состав продуктов горения, необходимый для расчета T_g . Если считать, что a_h для этих смесей незначительно отличается от a_h для смеси $Ti + C$, то с помощью формулы (4.3) и экспериментальных данных о скорости горения этих смесей при таком же перепаде давления, т.е. при $\Delta P = 1 \text{ атм.}$, можно рассчитать эффективное значение T_g для каждого состава:

$$\text{Ti} + 0.5\text{C}: T = 2600 \text{ K}$$

$$\text{Ti} + 0.75\text{C}: T_g^* = 3100 \text{ K}.$$

Аналогичные вычисления можно выполнить для состава $\text{Ti} + \text{C}$ при $\Delta P = 2$ атм., что позволит определить a_h при горении этой смеси при повышенных расходах азота ($\alpha_h \geq 3.2 \cdot 10^3 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{K}}$). Затем с помощью формулы (4.3) и экспериментальных данных о скоростях горения смесей $\text{Ti} + 0.5\text{C}$ и $\text{Ti} + 0.75\text{C}$ (рис. 4.6) при таком же перепаде давления ($\Delta P = 2$ атм.) рассчитать эффективное значение T_g для каждого состава:

$$\text{Ti} + 0.5\text{C}: T = 2600 \text{ K}$$

$$\text{Ti} + 0.75\text{C}: T_g^* = 2950 \text{ K}.$$

Приведенная ранее формула для скорости нагрева пористого вещества газовым потоком $U_{\text{con}} = c_g G_0 / c_s \rho_s$ наглядно позволяет понять причину высокой скорости поджигания пористого вещества фильтрующимся потоком. Если в классической теории фильтрационного горения считалось, что прогревается вся масса пористого вещества, то в условиях наших экспериментов в волне воспламенения прогревается только часть пористого вещества:

$$\rho_{sh} (\rho_{sh} \leq \rho_s)$$

Тогда выражение для U_{con} позволяет рассчитать ρ_{sh} на основании экспериментальных данных по скорости горения пористой засыпки при продуве спутным потоком газа.

Для смесей $\text{Ti} + x\text{C}$, горящих в спутном потоке аргона, расчеты должны дать ответ на вопрос, имеет ли место опережающее поджигание пористого вещества потоком газа. Для этого надо вычислить время t_{ig} достижения поверхностью гранулы температуры плавления титана ($T_{\text{пл}} = 1660 \pm 20^\circ \text{C}$ [54]), которую в этом случае можно считать равной температуре воспламенения гранулы [42], и сравнить его со временем ее сгорания t_{com} (на основе экспериментальных данных). Если окажется, что t_{ig} больше t_{com} , то опережающее поджигание пористого вещества потоком газа невозможно. Для вычисления t_{ig} поступим следующим образом. Т. к. для смеси $\text{Ti} + \text{C}$ потребление азота незначительно, то изменение потока газа в процессе горения должно быть таким же, как и при горении в потоке инертного газа. Экспериментальные данные об изменении потоков в процессе горения подтверждают это предположение. Поэтому значение a_h для смесей $\text{Ti} + x\text{C}$, горящих в потоке аргона, можно считать равным a_h , вычисленному для горения смеси $\text{Ti} + \text{C}$ в потоке азота, т. е.

$$\alpha_h = 2.7 \cdot 10^3 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{K}} \text{ для } \Delta P = 1 \text{ атм. и}$$

$$\alpha_h = 3.2 \cdot 10^3 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{K}} \text{ для } \Delta P = 2 \text{ атм.}$$

Для состава $\text{Ti} + \text{C}$ значение T_g в формуле (4.3) можно принять равным адиабатической температуре горения, т. е. 3300 K , для составов $\text{Ti} + 0.5\text{C}$ и $\text{Ti} + 0.75\text{C}$ значения T_g можно принять равными величине T_g при горении тех же составов в потоке азота. Т. к. при горении в потоке азота температура продуктов должна быть выше, чем при горении в потоке аргона из-за реак-

ции азотирования, то мы имеем верхнюю оценку для T_g и, соответственно, получим нижнюю оценку для t_{ig} . Проведенные при этих значениях T_g и a_h расчеты (см. таблицу 4.5) показали, что для всех составов $Ti + xC$ и используемых перепадах давлений t_{ig} больше t_{com} , т.е. опережающее поджигание пористого вещества потоком аргона невозможно. Следовательно, для определения влияния инертного газа на характеристики горения надо пользоваться классическими формулами теории фильтрационного горения (4.1) и (4.2), предполагающими полный прогрев пористого вещества в волне горения.

Таблица 4.5.

**Расчетные и экспериментальные значения
времени зажигания и времени сгорания гранул**

Состав	Расчетное время зажигания t_{ign} , с	Время сгорания гранул t_{com} , с
$\Delta P = 1 \text{ atm}$		
$Ti + 0,5C$	0,45	0,091
$Ti + 0,75C$	0,16	0,025
$Ti + C$	0,12	0,018
$\Delta P = 2 \text{ atm}$		
$Ti + 0,5C$	0,32	0,06
$Ti + 0,75C$	0,14	0,022
$Ti + C$	0,083	0,0167

В заключение статьи приведены сводные данные по влиянию состава смеси и продува газом на скорости горения порошковых и гранулированных смесей (таблица 4.6).

Таблица 4.6.

Сводная таблица скоростей горения, мм/с

порошковые смеси			
	$Ti + 0,5C$	$Ti + 0,75C$	$Ti + C$
<i>без потока</i>	4	13	16
в потоке аргона ($\Delta P = 1 \text{ atm}$)	10	18	17
в потоке азота ($\Delta P = 1 \text{ atm}$)	9	18	17
гранулированные смеси			
	$Ti + 0,5C$	$Ti + 0,75C$	$Ti + C$
<i>без потока</i>	9,5	36	50
в потоке аргона ($\Delta P = 1 \text{ atm}$)	11	41	55
в потоке аргона ($\Delta P = 2 \text{ atm}$)	17	45	60
в потоке азота ($\Delta P = 1 \text{ atm}$)	28	50	60
в потоке азота ($\Delta P = 2 \text{ atm}$)	40	55	80

Резюмируем коротко результаты настоящего параграфа.

Обнаружено уменьшение влияния потока газа (как инертного, так и активного) на скорости горения порошковых смесей при увеличении содержания углерода в смеси и дано объяснение этому явлению.

Дано объяснение исчезновению второго фронта (фронта азотирования) при горении порошковых смесей с увеличением доли углерода в смеси.

Показано, что увеличение скорости горения гранулированных смесей за счет потока азота не может быть объяснено в рамках классической теории фильтрационного горения, а вызвано ведущей ролью реакции азотирования в механизме распространения волны горения.

Установлено, что для гранулированной смеси состава $Ti + C$ поток азота, вопреки термодинамическим расчетам, обеспечивает более высокую скорость горения, чем в потоке инертного газа, поджигая с поверхности гранулы за счет химического взаимодействия титана с азотом.

Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности реализации неравновесного механизма горения гранулированных смесей $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется структурой пористой среды, особенностями кинетики взаимодействия титана с азотом и углеродом и величиной потока газа.

На основании экспериментальных данных рассчитаны эффективные значения коэффициентов теплообмена между фильтрующимся газовым потоком и пористой засыпкой.

Проведенные расчеты показали, что для гранулированных составов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) в условиях наших экспериментов опережающее поджигание пористого вещества потоком аргона не реализуется из-за высокой температуры воспламенения смесей.

Рисунки к § 4



Рис. 4.1. Скорость горения порошковых смесей $Ti + xC$ (мм/с) без потока и в потоке аргона, $\Delta P = 1$ атм.

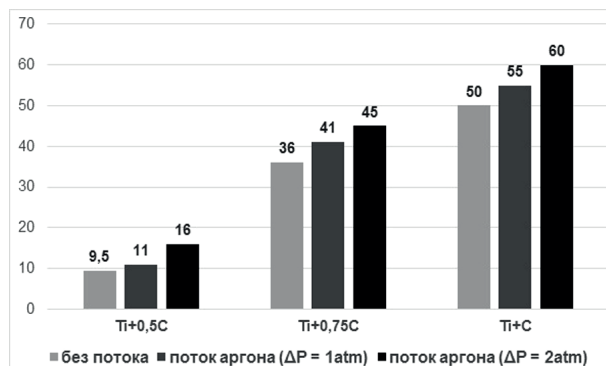


Рис. 4.2. Скорость горения (мм/с) гранулированных смесей Ti + xC без и в потоке аргона при разных перепадах давлений

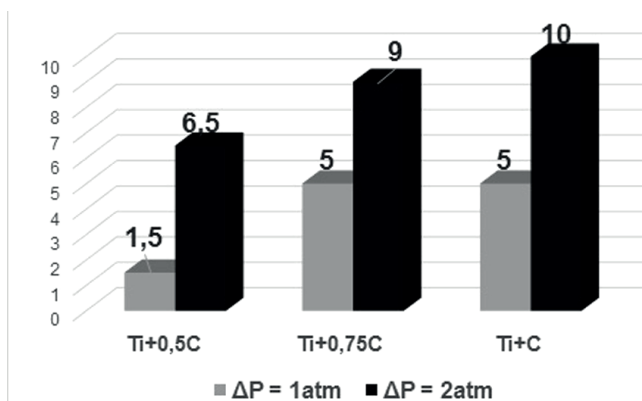


Рис. 4.3. Абсолютные значения прироста скорости горения гранулированных смесей (мм/с) за счет конвективного переноса тепла потоком аргона при различных перепадах давления

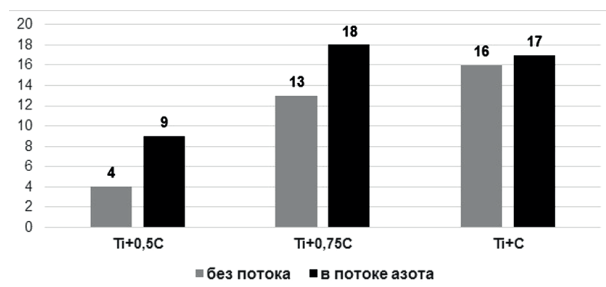


Рис. 4.4. Скорости горения порошковых смесей Ti + xC (мм/с) в потоке азота, $\Delta P = 1\text{atm}$. Для смесей Ti + 0.5C и Ti + 0.75C показана скорость первого фронта (фронта карбидизации)

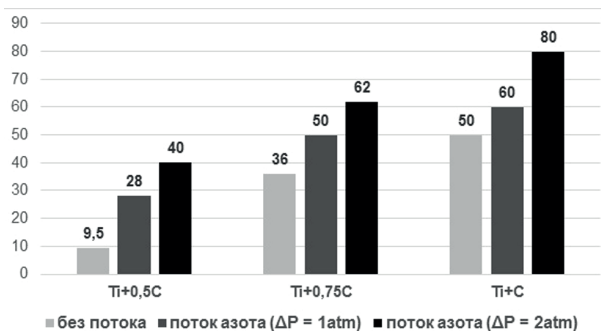


Рис. 4.5. Скорость горения гранулированных смесей Ti+xC (мм/с) без потока и в потоке азота при различных условиях проведения экспериментов

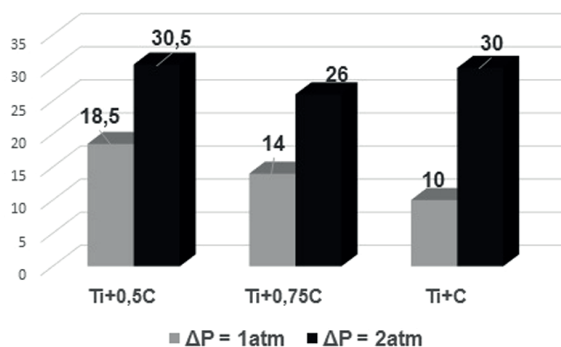


Рис. 4.6. Абсолютные значения прироста скорости горения гранулированных смесей (мм/с) при различных перепадах давления азота.

В следующем параграфе рассмотрена применимость теории перколяции для описания процессов горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C вблизи концентрационных пределов распространения волны горения при различном способе разбавления инертным материалом — мелкими и крупными частицами Al_2O_3 . Показано, что для гранулированных смесей, разбавленных крупными инертными частицами, наблюдается недогорание при разбавлениях выше 50%, которое на пределе достигает 50%, что находится в качественном согласии с теорией перколяции. Установлено, что полученное значение концентрационного предела горения 75% (масс.), так же, как и значение отношения скоростей горения неразбавленной смеси и смеси на пределе распространения, равное 2,6, соответствует предсказаниям теории перколяции. Возможность распространения пламени при расчетной температуре горения смеси ниже температуры плавления титана объяснена наличием перколяционного кластера. Сформулированы необходимые условия применимости теории перколяции для описания процессов горения в конденсированных безгазовых системах.

§ 5. О природе концентрационных пределов распространения волны горения в порошковой и гранулированной смеси $Ti + C + xAl_2O_3$

Теория перколяции находит свое применение для описания критических явлений в самых разнообразных процессах, таких как прыжковая электропроводность в примесных полупроводниках, распространение лесных пожаров, эпидемий, вредоносных программ по компьютерным сетям и другим, где возникновение связанных структур в неупорядоченных средах играет принципиальную роль в осуществлении процесса [59].

В работах [60, 61] подходы теории перколяции предложено использовать для объяснения особенностей поведения волн горения в конденсированных гетерогенных смесях реагентов и инертных компонентов вблизи пределов распространения. Для процессов горения механизм возникновения перколяции можно описать следующим образом. В гетерогенной смеси, некоторая доля частиц которой является реакционноспособной, инициируется процесс горения. Активные частицы, находящиеся в контакте с друг другом, формируют непрерывную цепочку (перколяционный кластер), соединяющую верхний и нижний торец образца, по которой распространяется волна горения. При увеличении степени разбавления инертным материалом непрерывность цепочки реакционноспособных частиц нарушается, что приводит к исчезновению перколяционного кластера и прекращению горения. Описанная модель дала возможность рассчитать предельную концентрацию инертных частиц, при которой прекращается горение (80% масс.). Было предсказано существенное недогорание смесей на пределе распространения [62] и показано, что отношение скоростей горения на пределе и без разбавления находится в интервале от 2 до 3.

Следует отметить, что проведенные ранее экспериментальные исследования горения вблизи пределов распространения были выполнены на прессованных образцах из порошковых смесей [63, 64]. Как хорошо известно, для смесей, использованных в этих экспериментах, адиабатическая температура горения неразбавленной смеси превышает температуру плавления одного из реагентов, и в них реализуется конвективно-кондуктивный механизм горения [21], см. §§ 1–2. Поэтому пределы горения по разбавлению могут быть связаны с понижением температуры горения до температуры плавления одного или нескольких реагентов и невозможностью реализации конвективно-кондуктивного механизма горения. Это подтверждается и выполненными экспериментальными исследованиями [65]. В работах [60, 62, 66] теория перколяции, предполагающая отсутствие конвективного теплопереноса между элементами пористой среды, использовалась для описания закономерностей горения порошковых смесей вблизи пределов распространения, хотя в силу описанных выше особенностей механизма горения порошковых гетерогенных систем, в них не выполняется ряд допущений о структуре пористой среды и механизме теплопереноса, принятых в теоретических моделях перколяции.

Этим условиям, по-видимому, должны соответствовать гранулированные гетерогенные смеси. Во-первых, авторами установлено, что в них отсутствует конвективный теплоперенос между гранулами и после горения сохраняется структура пористой среды и форма гранул [40]. Во-вторых, гранулированные смеси состоят из частиц практически одинакового размера, что хорошо отвечает допущениям расчетных моделей перколяции, использованных для описания процесса горения [60, 66]. Заметим, что для гранулированных смесей, в отличие от порошковых смесей, возможно два варианта разбавления. В первом варианте мелкий разбавитель добавляется в исходную порошковую смесь, из которой формируются гранулы одинакового состава. Во втором смесь готовится из гранул двух типов одинакового размера: одни сформированы из реакционноспособной смеси, а другие из частиц вещества разбавителя. В данной работе для проверки возможности реализации перколяционного режима горения в шихтах, используемых в высокотемпературном самораспространяющемся синтезе, были экспериментально исследованы закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + C + xAl_2O_3$ насыпной плотности вблизи пределов распространения пламени и зависимости концентрационных пределов горения от структуры (гранулированные или порошковые) и способа приготовления исходной смеси. Сделаны выводы о механизмах горения таких смесей вблизи пределов распространения и о возможности применении теории перколяции для объяснения наблюдаемых эффектов. Полученные результаты важны для решения вопросов пожаровзрывобезопасности при обращении с гранулированными смесями. Кроме того, поскольку перспективность перколяционной теории подтверждена для исследования распространения лесных пожаров [67, 68], горение гранулированных смесей вблизи пределов распространения может оказаться удобной моделью для изучения закономерностей распространения и условий погасания пожаров.

Используемые в работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Вещество	Марка	Размеры частиц	
		до 50% масс.	до 90% масс.
Титан	ПТМ	< 31мкм	< 63мкм
Сажа	П-803	< 2,5мкм	< 4мкм
Оксид алюминия (мелкий)		< 58мкм	< 89мкм
Оксид алюминия (крупный)		< 1,1 мм	< 1,3 мм
4% спиртовой раствор поливинилбутирала SD-4			

Гранулирование составов проводилось следующим образом: исходная порошковая смесь $Ti+C+xAl_2O_3$ перемешивалась в течение 4 ч. в смесителе типа «пьяная бочка». Затем к полученной смеси добавляли 4% (масс.) раствор поливинилбутирала в этиловом техническом спирте. Полученная после смешения пастообразная масса протиралась через сито с размером ячейки 1.25 мм. Для придания полученным частицам сферической формы

они окатывалась на вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивались на воздухе в течение 10 ч. и рассеивались на вибросите. В данной работе использовались гранулы с размерами 0.63–1.6 мм.

Внешний вид реакционной смеси до и после грануляции, а также мелких и крупных частиц разбавителя представлен на рис. 5.1.

В качестве инертного разбавителя был выбран оксид алюминия Al_2O_3 в виде порошка и крупных частиц (см. таблицу 5.1 и рис. 5.1). Отметим, что средний размер как гранул, так и крупного разбавителя был равен 1.2 мм. Выбор корунда для разбавления обусловлен тем, что для данной смеси он является инертным, т. е. не принимает участия в химической реакции, а также обладает высокой температурой плавления (2317 К), которая значительно выше температуры плавления титана (1933 К).

Исследование закономерностей горения выполняли на оригинальной экспериментальной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 3.2. Установка позволяет сжигать смесь как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. На основании покадровой обработки видеозаписей процесса горения рассчитывается скорость горения.

Эксперименты проводили по следующей схеме: исследуемую смесь (9) засыпали в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку, внешним диаметром 19 мм, высотой 90 мм, толщина стенок – 2 мм, на подложку из минеральной ваты (основа Al_2O_3) (10) и цилиндр из стальной сетки (11) высотой 10 мм (см. Рис. 3.2). Сигналы от датчиков (5) и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа (12), через АЦП в режиме реального времени поступали в компьютер (4). Инициирование процесса горения осуществлялось с верхнего торца засыпки с помощью теплового импульса от вольфрамовой спирали (8). Процесс горения с помощью цифровой видеокамеры (6) записывался в память компьютера (3). Для исключения усадки исходной смеси в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом проводилась продувка засыпки потоком аргона.

Фотография основного элемента экспериментальной установки – кварцевой трубки с гранулированной шихтой $Ti + C$, разбавленной на 70% крупными частицами Al_2O_3 , – показана на рис. 5.2. Видно, что распределение инертных частиц Al_2O_3 (светлые частицы) между активными гранулами является неоднородным и носит случайный характер.

Результаты экспериментов представлены на рис. 5.3, 5.4. По оси абсцисс – массовая доля разбавителя от общей массы смеси, по оси ординат – скорости горения (мм/с). Разброс экспериментальных данных не превышал 10%. За предел распространения принимали такую концентрацию разбавителя, при которой фронт горения проходил до нижнего торца образца не менее, чем в половине опытов.

Как видно из данных рис. 5.3, скорости горения порошковой и гранулированной смесей $Ti + C + xAl_2O_3$ без разбавителя ($x = 0$) различаются почти в три раза. С увеличением доли разбавителя эта разность уменьшается, а пределы горения по разбавлению порошком Al_2O_3 довольно близки (0,25 для порошковой смеси и 0,35 для гранулированной смеси). Обращает на себя внимание различное отношение скоростей горения неразбавленных смесей

и на пределе распространения для разных способов разбавления гранулированных смесей (рис. 5.4). Так, при разбавлении порошком оксида алюминия оно составляет 10, а крупными частицами – 2.6, что соответствует выводам теории перколяции, которая дает значение этого отношения в интервале от 2 до 3. Влияние крупного разбавителя на скорость и пределы горения гранулированной смеси сильно отличается от влияния мелкого. По-видимому, это связано с разным механизмом влияния на скорость горения: присутствие в шихте мелкого порошка оксида алюминия влияет и на температуру во фронте горения, и на условия растекания титана (на микроуровне), а разбавление крупными частицами – только на понижение температуры за счет теплоотдачи от активных гранул к инертным. Другая причина различия во влиянии способа разбавления состоит в том, что из-за большой скорости горения и малой поверхности контакта крупные частицы Al_2O_3 (в дальнейшем будем их называть инертными гранулы), в отличие от порошка Al_2O_3 , не успевают прогреться в волне горения и поэтому слабо влияют на изменение скорости фронта. Для подтверждения этого предположения сравним характерное время прогрева t_h инертной гранулы и время ее нахождения во фронте горения t_{com} (на основе экспериментальных данных).

Характерное время прогрева инертной гранулы:

$$t_h = r_p^2 / a_{in},$$

где r_p – радиус инертной гранулы ($r_p = 0,06$ см), a_{in} – ее коэффициент температуропроводности.

Согласно литературным данным, коэффициент температуропроводности корунда меняется от $9 \cdot 10^{-2}$ см²/с до 10^{-2} см²/с при возрастании температуры от 350 до 2000 К [69]. Для определения времени нахождения инертной гранулы во фронте горения t_{com} характерный размер инертной гранулы $2r_p$ (1.2 мм), который равен характерному размеру активной гранулы, делили на скорость распространения фронта горения по засыпке u_c при заданном уровне разбавления.

Подставляя значения r_p и a_{in} в формулу для времени прогрева t_h , получим верхнюю t_{h1} и нижнюю t_{h2} границы времени прогрева инертной гранулы:

$$t_{h1} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ с (при низких температурах, 350 К),}$$

$$t_{h2} = 3,6 \cdot 10^{-1} \text{ с (при высоких температурах, 2000 К).}$$

Для времени нахождения гранулы во фронте горения получим:

$$t_{com1} = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ с – вдали от предела горения (при разбавлении 10%),}$$

$$t_{com2} = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ с – вблизи предела распространения (при разбавлении 70%).}$$

Как видно из сравнения времен прогрева и нахождения инертной гранулы во фронте горения, вдали от предела горения t_{com1} меньше и t_{h1} , и t_{h2} , т.е. инертная гранула не успевает прогреться из-за высокой скорости горения. Вблизи предела распространения t_{com2} практически равна t_{h1} , но меньше t_{h2} , т.е. инертная гранула не успевает полностью прогреться во фронте горения до высоких температур. Аналогичные расчеты показывают, что при разбавлении исходной смеси порошком Al_2O_3 инертные частицы полностью прогреваются во фронте горения даже при минимальной степени разбавления

(вдали от предела горения), т.к. в этом случае время прогрева инертных частиц уменьшается в 400 раз. Представляет интерес сравнение адиабатических равновесных температур горения T_{eq} при различном разбавлении с температурами плавления исходных реагентов: Al_2O_3 , Ti. Расчеты [45], показали, что степень разбавления, при которой достигается температура плавления Al_2O_3 , равная 35% (масс.), близка к концентрационным пределам распространения (при разбавлении мелким порошком) как для порошковых, так и для гранулированных смесей.

При разбавлении гранулированной смеси Ti+C инертными гранулами расчетная температура горения, соответствующая предельной степени разбавления (1313 K), оказалась гораздо ниже температуры плавления Ti (1933 K). Ранее было установлено, что в смеси Ti + C реализуется конвективно-кондуктивный механизм горения [31], а в соответствии с этой моделью, при температурах горения ниже температуры плавления Ti распространение фронта горения невозможно. Однако теория перколяции позволяет объяснить возможность распространения пламени при такой низкой расчетной температуре горения. Расчеты [45] дают среднюю температуру продуктов, а при больших разбавлениях фронт пламени распространяется по перколяционному кластеру, в котором реализуется локальное повышение температуры, превышающее расчетное.

В соответствии с теоретическими результатами [66], другим важным признаком реализации перколяционного механизма является существенное уменьшение степени превращения исходных реагентов по мере приближения к пределу горения. Для проверки этого вывода теории авторы провели рентгенофазовый анализ конденсированных продуктов горения, который выполнялся на диффрактометре ДРОН-3М на $Cu-K_\alpha$ излучении. Шаг по углу составлял 0,02, скорость 1/мин. Расшифровка рентгенограмм проводилась по базе данных PDF-2. Рентгенофазовый анализ показал, что исследуемые образцы содержат карбид титана, титан, оксид алюминия ($\alpha-Al_2O_3$). При разбавлении исходной смеси мелким порошком Al_2O_3 продукты на пределе горения (как для порошковой, так и для гранулированной смеси) содержат только карбид титана и оксид алюминия, т.е. происходит полное превращение реакционной смеси. Следовательно, полученные результаты не соответствуют выводам теории перколяции о степени превращения исходной смеси вблизи пределов горения. При разбавлении смеси гранулами оксида алюминия более 50% в продуктах появляется свободный титан (см. рис. 5.5).

Неполное превращение исходной смеси при высоких степенях разбавления является характерным признаком перколяционного кластера [69]. При увеличении степени разбавления инертным материалом непрерывность цепочки реакционноспособных частиц нарушается, что приводит к исчезновению перколяционного кластера и прекращению горения. Для проверки этого предположения был проведен следующий эксперимент. Засыпку гранулированной смеси Ti + C разделяли слоем корунда толщиной в 1–2 частицы на половине высоты (рис. 5.6), затем инициировали волну горения. Как показали эксперименты, фронт горения погасал при достижении инертного слоя.

Отметим, что в соответствии с расчетами по программе [45], при содержании оксида алюминия, равном 47%, температура продуктов становится равной температуре плавления титана. Как показал количественный анализ продуктов горения, который проводился по методу «корундовых чисел», содержание свободного титана сильно возрастает по мере приближения к концентрационному пределу горения. На пределе степень недогорания смеси превышает 50%. В соответствии с оценками времен тепловой релаксации, приведенными выше, уменьшение размера гранул (как активных, так и инертных) должно приводить к увеличению скорости теплообмена между разными типами гранул и к невозможности реализации перколяционного механизма горения в гранулированных смесях $Ti + C$, разбавленных Al_2O_3 , вблизи пределов распространения. Авторы проверяли влияние размера гранул на закономерности горения и предельную степень разбавления (рис. 5.4, кривая 3). Как видно из данных, приведенных на рис. 5.4, использование в экспериментах гранул размером 0.63–1 мм не привело к качественным изменениям зависимости скорости горения от разбавления и практически не оказало влияние на значение предельной степени разбавления. Содержание свободного титана, как показал рентгенофазовый анализ, сильно возрастает при приближении к пределу горения (рис. 5.7).

Более сильное влияние на характер горения и концентрационный предел оказал смешанный способ разбавления шихты. Из смеси $Ti + C$, разбавленной на 20% порошком Al_2O_3 , делали гранулы размером 0.63–1.6 мм, которые затем смешивали с инертными гранулами того же размера. Предел горения такой смеси наблюдался при суммарной степени разбавления, равной 45% масс, что больше концентрационного предела при разбавлении порошком Al_2O_3 , но существенно меньше, чем при разбавлении только инертными гранулами (рис. 5.4). Скорость на пределе (10 мм/с) была в два раза больше, чем при разбавлении порошком, и почти в три раза меньше, чем при разбавлении инертными гранулами. Рентгенофазовый анализ показал, что в этом случае на пределе горения продукты содержат только карбид титана и оксид алюминия, т. е. происходит полное превращение реакционной смеси. Следовательно, полученные результаты не соответствуют выводам теории перколяции о поведении смеси вблизи пределов горения. Причиной смены механизма достижения концентрационных пределов в этом случае является более низкая скорость горения смеси из активных гранул, содержащих 20% порошка корунда, что приводит к более равномерному распределению выделившейся энергии по всей засыпке. В пользу такого вывода свидетельствует совпадение предельной концентрации Al_2O_3 в смеси с тем значением содержания оксида алюминия в смеси (47%), при котором, в соответствии с расчетами по программе [45], температура продуктов становится равной температуре плавления титана, что делает невозможным реализацию конвективно-кондуктивного механизма горения и ведет к прекращению распространения пламени.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о необходимых условиях применимости перколяционной модели в процессах СВС. Перколяционный механизм пределов горения реализуется при использовании быстрогорящих смесей, состоящих из активных и инертных

гранул, причем за время сгорания активные гранулы не успевают обмениваться теплом с инертными гранулами.

Суммируем кратко результаты, полученные в § 5.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о применимости теории перколяции для объяснения концентрационных пределов распространения волны горения в гранулированных смесях $Ti + C$ при разбавлении инертными гранулами Al_2O_3 .

Наличие перколяционного кластера позволяет объяснить возможность распространения пламени при расчетной температуре горения смеси ниже температуры плавления титана.

Показано, что при разбавлении гранулированной смеси инертными гранулами наблюдается недогорание при разбавлениях выше 50%, которое на пределе достигает 50%, что находится в качественном согласии с теорией перколяции.

Установлено, что полученное значение концентрационного предела горения 75% (масс.), так же, как и значение отношения скоростей горения неразбавленной смеси и смеси на пределе распространения, равное 2.6, соответствует предсказаниям теории перколяции.

Концентрационные пределы горения смеси $Ti + C$, разбавленной мелким оксидом алюминия (как для порошковой, так и для гранулированной смеси), коррелируют с таким содержанием Al_2O_3 в смеси, при котором расчетная температура горения становится равной температуре плавления Al_2O_3 . При больших степенях разбавления физической причиной прекращения горения является невозможность реализации конвективно-кондуктивного механизма горения.

При смешанном варианте разбавления (гранулированная смесь $Ti + C + 20\% Al_2O_3$, разбавленная инертными гранулами) концентрационный предел горения коррелирует с таким содержанием Al_2O_3 , при котором расчетная температура горения становится равной температуре плавления титана и, следовательно, причиной прекращения горения является невозможность реализации конвективно-кондуктивного механизма горения.

Разная природа концентрационных пределов горения при разбавлении крупными и мелкими частицами Al_2O_3 находит свое отражение в скоростях горения вблизи пределов распространения, которые отличаются почти в 10 раз.

Рисунки к § 5

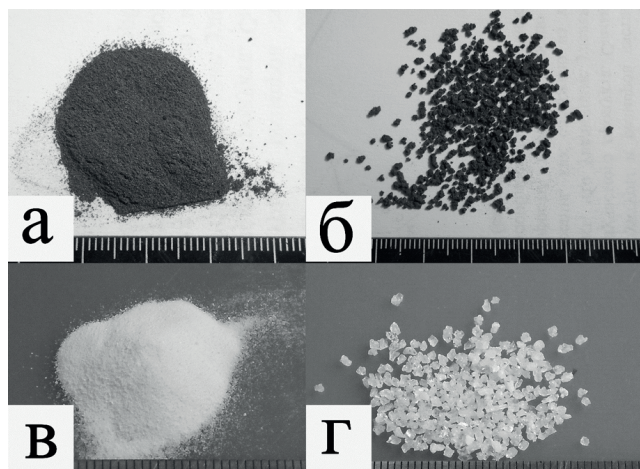


Рис. 5.1. Фотографии порошковой реакционной смеси $Ti + C + xAl_2O_3$ до (а) и после грануляции (б), а также мелких (в) и крупных частиц разбавителя (г).



Рис. 5.2. Фотография кварцевой трубки с гранулированной шихтой $Ti + C$, разбавленной на 70% крупными частицами Al_2O_3 , в установке перед сжиганием (сверху 10 мм засыпка гранул $Ti + C$ без разбавления для обеспечения равномерного поджига)

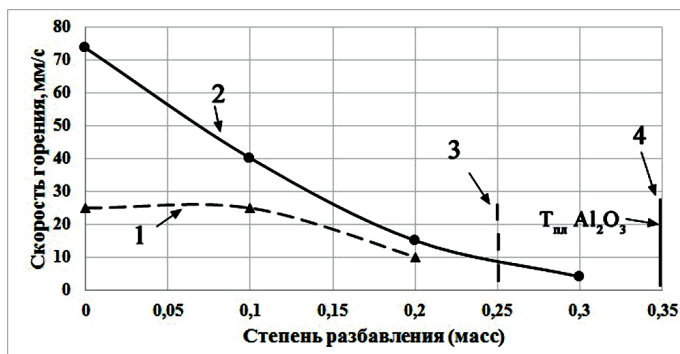


Рис. 5.3. Зависимости скорости горения порошковых (1) и гранулированных (2) смесей $Ti + C + xAl_2O_3$ от степени разбавления мелким Al_2O_3 . 3, 4 — концентрационные пределы горения порошковых и гранулированных смесей соответственно

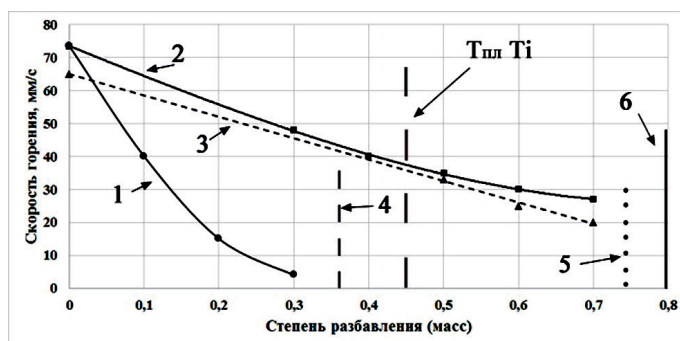


Рис. 5.4. Зависимость скорости горения гранулированных смесей от степени разбавления мелким Al_2O_3 (1) и крупными частицами Al_2O_3 (2,3); 2 — размер гранул 0,63–1,6 мм, 3 — размер гранул 0,63–1 мм, 4 — предел горения при разбавлении мелкими частицами Al_2O_3 (совпадает со степенью разбавления, при которой расчетная температура горения совпадает с температурой плавления Al_2O_3), 5 — предел горения при разбавлении крупными частицами Al_2O_3 , 6 — предел горения по теории перколяции [70]

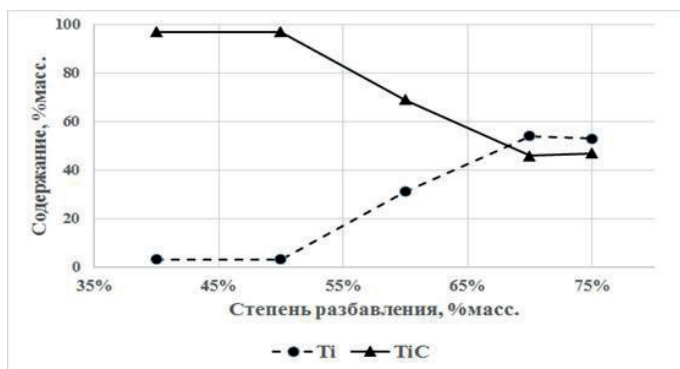


Рис. 5.5. Содержание титана и карбида титана в продуктах горения гранулированной смеси $Ti + C$ при различном разбавлении крупными частицами Al_2O_3 (размер гранул 0.63–1.6 мм)

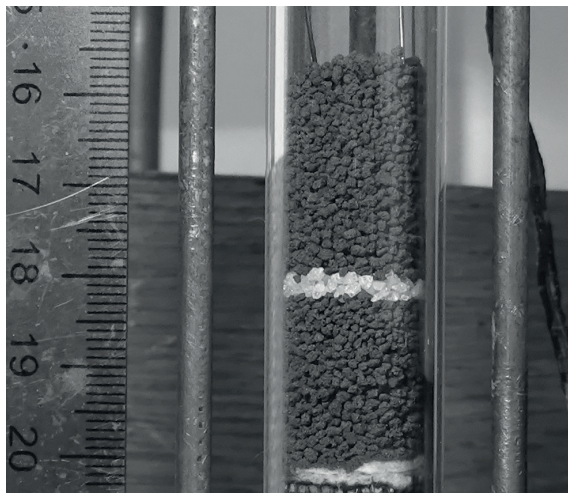


Рис. 5.6. Фотография кварцевой трубки с гранулированной шихтой $Ti + C$, разделенной слоем инертных гранул

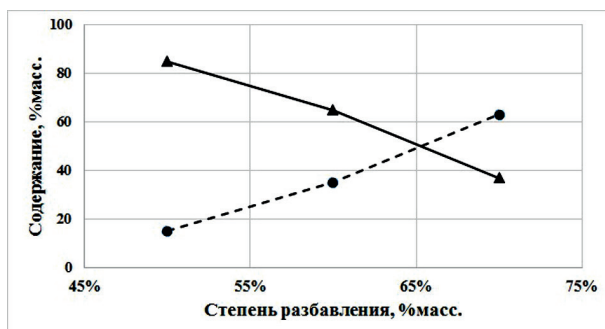


Рис. 5.7. Содержание титана и карбида титана в продуктах горения гранулированной смеси при различной степени разбавления крупными частицами Al_2O_3 (размер гранул 0,63–1 мм)

Выводы к главе 3

Предложены физическая и математическая модели конвективного горения т. н. «безгазовых» систем в условиях направленной фильтрации примесных газов. Определено, что для реализации ускоряющегося режима горения необходимо наличие свободного объема, не занятого шихтой. Установлено, что на начальном этапе горения, а также при величине свободного объема, превышающем объем образца, скорость фронта и давление газа возрастают по экспоненциальному закону. Сформулированы необходимые и достаточные условия реализации конвективного режима горения т. н. «безгазовых» систем.

Исследования сформулированной в работе модели позволили объяснить наблюдаемые в экспериментальных исследованиях различия в закономерностях горения т. н. «безгазовых» систем в условиях встречной, спутной, двухсторонней фильтрации примесных газов.

Для объяснения аномальных с точки зрения современной теории горения экспериментальных фактов предложен новый конвективно-кондуктивный механизм горения т. н. «безгазовых» систем, согласно которому скорость проникновения расплава легкоплавкого компонента в исходную шихту и есть скорость распространения фронта горения. Выявлены основные параметры, влияющие на скорость распространения зоны реакции. Показано, что в зависимости от организации процесса горения перепад давления примесных газов может как ускорять, так и замедлять проникновение расплава в исходную шихту, изменяя тем самым скорость горения. Сделанные оценки ширины зоны прогрева показывают, что примесное газовыделение в зоне прогрева должно прежде всего происходить за счет десорбции газов и паров, находящихся на поверхности частиц мелкодисперсного компонента. С помощью предложенной новой модели горения дано объяснение наблюдаемых в эксперименте фактов увеличения скорости горения «безгазовых» систем при термовакуумной обработке и уменьшении диаметра исходных образцов. Впервые высказана гипотеза о том, что причиной перехода от стационарного к колебательному режиму горения т. н. «безгазовых» систем, содержащих легкоплавкий компонент, при разбавлении исходной шихты тугоплавкими продуктами, является невозможность реализации быстрого конвективного режима горения.

Таким образом как имеющиеся литературные данные, так и специально проведенные исследования подтверждают осуществление конвективно-кондуктивного механизма распространения волны горения в быстрогорящих т. н. «безгазовых» системах, содержащих легкоплавкий реагент.

Выявлено увеличение скоростей горения гранулированных смесей титана с сажей при увеличении доли углерода в смеси. Показано, что линейная скорость горения гранулированных смесей в несколько раз выше, чем у аналогичных по составу порошковых.

Показано, что массовые скорости горения гранулированных смесей существенно выше, чем у аналогичных по составу порошковых смесей, несмотря на более низкую насыпную плотность засыпки. На основании экс-

периментальных данных и проведенных расчетов установлена заметная роль лучистого теплообмена в механизме распространения волны горения по гранулированным смесям. Сделан вывод о том, что распространение фронта горения в гранулированных смесях обеспечивается комбинацией лучистого и кондуктивного механизмов передачи тепла. Специально проведенные эксперименты с прессованными образцами показали, что высокая скорость горения гранулированных смесей не связана со специфическими особенностями исходных реагентов.

Установлено, что более низкая скорость горения прессованных образцов по сравнению с гранулированными для состава $Ti + xC$ связана с тормозящим действием примесного газовыделения. Дано объяснение этому факту в рамках конвективно-кондуктивной модели.

Показано, что скорость горения прессованных образцов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) больше, чем у образцов насыпной плотности; а скорость горения гранулированных образцов может быть как ниже, так и выше, чем у прессованных, в зависимости от содержания углерода в смеси.

Обнаружено уменьшение влияния потока газа (как инертного, так и активного) на скорости горения порошковых смесей при увеличении содержания углерода в смеси и дано объяснение этому явлению. Дано объяснение исчезновению второго фронта (фронта азотирования) при горении порошковых смесей с увеличением доли углерода в смеси. Показано, что увеличение скорости горения гранулированных смесей за счет потока азота не может быть объяснено в рамках классической теории фильтрационного горения, а вызвано ведущей ролью реакции азотирования в механизме распространения волны горения. Установлено, что для гранулированной смеси состава $Ti + C$ поток азота, вопреки термодинамическим расчетам, обеспечивает более высокую скорость горения, чем в потоке инертного газа, поджигая с поверхности гранулы за счет химического взаимодействия титана с азотом. Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности реализации неравновесного механизма горения гранулированных смесей $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется структурой пористой среды, особенностями кинетики взаимодействия титана с азотом и углеродом, и величиной потока газа.

На основании экспериментальных данных рассчитаны эффективные значения коэффициентов теплообмена между фильтрующимся газовым потоком и пористой засыпкой.

Проведенные расчеты показали, что для гранулированных составов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) в условиях наших экспериментов опережающее поджигание пористого вещества потоком аргона не реализуется из-за высокой температуры воспламенения смесей.

Рассмотрена применимость теории перколяции для описания процессов горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + C$ вблизи концентрационных пределов распространения волны горения при различном способе разбавления инертным материалом – мелкими и крупными частицами Al_2O_3 . Показано, что для гранулированных смесей, разбавленных крупными инертными частицами, наблюдается недогорание при разбавлениях выше 50%, которое на пределе достигает 50%, что находится в качествен-

ном согласии с теорией перколяции. Установлено, что полученное значение концентрационного предела горения 75% (масс.), так же, как и значение отношения скоростей горения неразбавленной смеси и смеси на пределе распространения, равное 2.6, соответствует предсказаниям теории перколяции. Возможность распространения пламени при расчетной температуре горения смеси ниже температуры плавления титана объяснена наличием перколяционного кластера. Сформулированы необходимые условия применимости теории перколяции для описания процессов горения в конденсированных безгазовых системах.

Литература к главе 3

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся синтез тугоплавких неорганических соединений. Докл. АН СССР, 1972, Т. 204, № 2, С. 366–371.
2. Мержанов А.Г. Теория «безгазового» горения. // «Archiwum Procesow Spalania», 1974, Т. 5, № 1. С. 17–35.
3. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом. В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. 1975, С. 253–265.
4. Вершинников В.И., Филоненко А.К. О зависимости скорости «безгазового» горения от давления. Физика горения и взрыва 1978, № 5. С. 42–48.
5. Алдушин А.П. О механизме горения СВС-систем с газифицирующимся окислителем. Проблемы технологического горения. – Черноголовка, 1981. С. 11–22.
6. Шкадинский К.Г., Струнина А.Г., Фирсов А.Н., Демидова Л.Д., Барзыкин В.В. Математическое моделирование горения пористых малогазовых составов. Физика горения и взрыва 1991, Т. 27, № 5, С. 84–90.
7. Щербаков В.А., Сычёв А.Е., Штейнберг А.С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС. Физика горения и взрыва, 1986, Т. 22, № 4, С. 55–60.
8. Никогосов В.Н., Нерсисян Г.А., Харатян С. Л., Щербаков В.А., Штейнберг А. С, Мержанов А.Г. Закономерности горения и дегазации в системе титан + углерод + полимер. Черноголовка, 1990. (Препр./АН СССР. Ин-т структурной макрокинетики).
9. Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.Н., и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М.:Наука, 1973.
10. Сеплярский Б.С. Воспламенение конденсированных систем при фильтрации газа. Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, N 1. С. 3–10.
11. Вадченко С.Г., Мержанов А.Г., Мукасян А.С., Сычёв А.Е. Влияние одноосного нагружения на макрокинетику горения «безгазовых» систем, Докл. РАН 1994, Т. 337, № 5, С. 618–624.
12. Скобельцов В.П., Лазунин И.А., Мурзин И.Ю. Влияние газовыделения на закономерности горения при СВС карбида титана и бинарного карбида титана, хрома. Физика аэродисперсных систем, 1986, вып. 29, С. 38–44.
13. Кирдяшкин А.И., ЛепакOVA О.А., Максимов Ю.М., Пак А.Т. Структурные превращения компонентов порошковой смеси в волне безгазового горения. Физика горения и взрыва, 1989, Т. 25. № 6, С. 67–75.
14. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черноголовка, ИСМАН. 2000. 238 с.
15. Хайкин Б.И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах. В сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. 1975. С. 227.

16. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Автоколебательное распространение фронта горения в гетерогенных конденсированных средах. Физика горения и взрыва. 1973. № 5. С. 613–620.

17. Филоненко А. К., Бунин В. А., Вершинников В. И. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов. Химическая физика. 1982. Т. 1. № 2, С. 260–267.

18. Пономарёв М. А., Щербаков В. А., Штейнберг А. С. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан-бор. Доклады АН СССР. 1995. Т. 340. № 5. С. 642–647.

19. Сеплярский Б. С., Ваганова Н. И.. Конвективный режим распространения зоны реакции – новый механизм горения «безгазовых» систем. Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 4. С. 496–501.

20. Сеплярский Б. С., Ваганова Н. И.. Конвективное горение «безгазовых» систем. Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 73–78.

21. Сеплярский Б. С.. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра. Докл. РАН., 2004. Т. 396. № 5, С. 640–648.

22. Смоляков В. К. О «шероховатости» фронта безгазового горения. Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 3. С. 33–38.

23. Руманов Э. Н.. Волна плавления пористого вещества. Препринт, ОИХФ АН СССР, Черногловка. 1982. 20 с.

24. Боровинская И. П., Мержанов А. Г., Новиков Н. П., Филоненко А. К. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором. Физика горения и взрыва. 1974, Т. 10, № 1. стр. 4–12.

25. Касацкий Н. Г., Филатов В. М., Найбороденко Ю. С.. СВС в слабоэкзотермических и высокоплотных системах с алюминием. В сб. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Под ред. Ю. М. Максимова. Томск. 1991. С. 63.

26. Щербаков В. А., Сычёв А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС. Физика горения и взрыва, 1986, Т. 22, № 4, С. 55–62.

27. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсиян Г. А. Структура тепловой волны в некоторых процессах СВС. Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 4. С. 880–886.

28. Найбороденко Ю. С., Касацкий Н. Г., Лавренчук Г. В. и др. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем. В кн: Горение конденсированных и гетерогенных систем. Матер. VI Всес. Симп. по горению и взрыву. Черногловка, 1980. С. 74.

29. Широко В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.. Исследование реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбида титана методом СВС. Порошковая металлургия. 1979. № 3. С. 6–13.

30. Камынина О. К., Рогачёв А. С., Умаров Л. М. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении. Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69–76.

31. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г. Роль конвективного теплопереноса в процессах «безгазового» горения (на примере горения системы Ti + C). Докл. РАН., 2004. Т. 399. № 1, С. 72–77.

32. Филоненко А. К., Вершинников В. И. Газовыделение от примесей при безгазовом горении смесей переходных металлов с бором. Химическая физика. 1984. Т. 3. № 3. С. 430–437.

33. Беляев А. Ф., Боболев В. К., Коротков А. Н. и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв.. М.: Наука, 1973. 360 с.

34. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах. ФГВ. 1978, Т. 14. № 5, С. 26–33.

35. Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А. Исследование закономерностей горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в потоке инертного газа, Химическая физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 61–68.
36. Амосов А. П., Макаренко А. Г., Самборук А. Р., Сеплярский Б. С., Самборук А. А., Герасимов И. О., Орлов А. В., Яценко В. В. Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, Изв. Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 2. С. 30–38.
37. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Костин С. В., Брауэр Г. Б. Закономерности горения смесей $Ti + 0.5C$ и $Ti + C$ насыпной плотности в спутном потоке инертного газа Физика горения и взрыва. 2009. № 1. С. 30–37.
38. Акопян А. Г., Долуханян С. К., Боровинская И. П. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения, Физика горения и взрыва. 1981. № 5. С. 50–55.
39. Горелик Г. Е., Левданский В. В., Лейцина В. Г., Павлюкевич Н. В. О поглощении излучения в слое высокопористого материала, Инж. физич. журн. 1986. Т. 50. № 6. С. 999–1005.
40. Сеплярский, Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А. Экспериментальное исследование горения «безгазового» гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в спутном потоке аргона и азота, Физика горения и взрыва. 2013. № 5. С. 55–63.
41. М. А. Михеев. Основы теплопередачи. Москва, Госэнергоиздат, 1956, 390 с.
42. Князык В. А., Мержанов А. Г., Соломонов В. Б., Штейнберг А. С. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва Физика горения и взрыва. 1985. № 3. С. 69–73.
43. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Некрасов Е. А. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения. Физика горения и взрыва. 1981. № 4. С. 33–36
44. Щербakov В. А., Питюлин А. Н. Особенности горения системы $Ti-C-V$ Физика горения и взрыва. 1983. № 5. С. 108–111.
45. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс. 2007. 336 с.
46. Рогачёв А. С., Мукасян А. С. Горение для синтеза материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2012. 398 с.
47. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение. 2007 г. 567 с.
48. Сеплярский Б. С., Брауэр Г. Б., Тарасов А. Г. Закономерности горения «безгазовой» системы $Ti + 0.5C$ в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 3. С. 52–59.
49. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований. С. 9–51. В кн. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск. Наука. 1988. 289 с.
50. A. G. Tarasov, B. S. Seplyarskii, Yu. N. Barinov, V. N. Semenova. Self-purification effect at titanium carbonitride synthesis in combustion regime// Mendeleviev communications. 2011. V. 21. № 5. P. 289–290.
51. Костин С. В, Барзыкин В. В. Предел фильтрационно-диффузионного горения порошка титана в азоте при наличии дегазации. Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 3. С. 58–63.
52. Мукасян А. С., Шугаев В. А., Кирьяков Н. В. Влияние газообразных флюидных фаз на горение металлов в азоте Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 1. С. 9–13.
53. D. Carole, N. Fréty, S. Etienne-Calas, C. Merlet, R.-M. Marin-Ayral Microstructural and mechanical characterization of titanium nitride produced by S.H. S. Original Research Article Materials Science and Engineering: A, V. 419. Issues 1–2. 15 March 2006. P. 365–371.

54. Прохоров А. М. Физическая энциклопедия. Т. 5. М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. С. 116.
55. Дейч М. Е. Техническая газодинамика. Изд. 2-е, переработ. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1961. 667 с.
56. Беляев А. Ф., Боболев В. К., Коротков А. И., Сулимов А. А., Чуйко С. В. Переход горения конденсированных веществ во взрыв. М.: Наука, 1973 г. Т. 1. С. 32.
57. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС процессах, Физика горения и взрыва. 1981. № 1. С. 79–90.
58. Лыков. А. В. Теория теплопроводности. Москва, Высшая школа, 1967, 600 с.
59. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Едиториал УРСС, 2002.
60. Rabinovich O. S., P. S. Grinchuk P. S., Khina B. B. et al. Percolation Combustion: Is It Possible in SHS? Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 2002, V. 11, No. 3, P. 257–263.
61. Гринчук П. С., Рабинович О. С. Перколяционный фазовый переход при горении гетерогенных смесей, Физика горения и взрыва, 2004, Т. 4, С. 41–45.
62. Гринчук П. С., Рабинович О. С., Рогачёв А. С. и др. Быстрая и медленные моды распространения фронта горения в гетерогенных системах. Письма в ЖЭТФ, 2006, Т. 84. № 1, С. 13–17.
63. Маслов В. М., Воюев С. И., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. О роли дисперсности инертных разбавителей в процессах безгазового горения, Физика горения и взрыва, 1990, Т. 4, С. 74–79.
64. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н. Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения в гетерогенных конденсированных системах, Физика горения и взрыва, 1997, Т. 5, С. 3–10.
65. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т. и др. Режимы неустойчивого горения безгазовых систем, Физика горения и взрыва, 1981, Т. 4, С. 51–58.
66. Гринчук П. С. Горение гетерогенных систем со стохастической пространственной структурой вблизи пределов распространения, ИФЖ, 2013, Т. 86. № 4, С. 819.
67. Nahmias J., Téphany H., Duarte J. et al. Fire spreading experiments on heterogeneous fuel beds, Canadian Journal of Forest Research, 2000, V. 30, № 8, P. 1318–1330.
68. Beer T. Percolation and fire spread, Combust. Sci. Technol., 1990, V. 72, Is. 4–6, P. 297–309.
69. Rintoul M. D., Torquato S. Precise determination of the critical threshold and exponents in a three-dimensional continuum percolation model, J. Phys. A: Math. Gen., 1997, V. 30, P. 585–593.
70. Шелудяк Ю. Е., Кашпоров Л. Я. и др. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. М., 1992.

Глава 4. Режимы горения и пассивация нанопорошков

Нанопорошки металлов являются пирофорными, т. е. способны самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности. Для того чтобы сделать процесс дальнейшей переработки нанопорошков в изделия безопасным, их пассивируют. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует самовозгоранию нанопорошков металлов. Не существует надежных научно обоснованных методов пассивации металлических нанопорошков, т. к. до сих пор не разработаны теоретические модели, объясняющие воспламенение нанопорошков при комнатной температуре. Эти модели позволили бы выявить главные параметры, влияющие на критические условия воспламенения и оптимизировать процесс пассивации нанопорошков. Применение для этой цели моделей, разработанных для описания воспламенения частиц металлов, в которых предполагается, что взаимодействие частиц с окислителем лимитируется диффузией реагентов через слой продукта на поверхности частиц неприемлемо, т. к. в соответствии с этими моделями воспламенение при температурах близких к комнатной невозможно из-за низких значений коэффициента диффузии. Поэтому актуальной является разработка теории, объясняющей пирофорность нанопорошков металлов и учитывающей такие их особенности, как коалесценция наночастиц при повышении температуры и роль диффузии окислителя внутрь засыпки. Разработка такой теории и создание на ее основе научно обоснованных высокоэффективных методов пассивации, позволяющих обеспечивать требуемый уровень безопасности при обращении с нанопорошками при сохранении уникальных физико-химических свойств последних являются основной целью исследования, проведенного в настоящей главе. Описано комплексное экспериментальное исследование влияния условий пассивации на временные характеристики процесса воспламенения и кинетику образования защитной пленки на поверхности наночастиц. Исследовано влияние факторов, лимитирующих диффузию активных компонентов газовой среды внутрь порошковой засыпки, и выработаны рекомендации для проведения процесса пассивации в оптимальных условиях.

Подавляющее количество публикаций по воспламенению и горению пирофорных нанопорошков связано с горением нанопорошков алюминия. Из существующей литературы можно прийти к заключению, что моделирование и, соответственно, понимание механизма горения нанопорошков алюминия находится все еще на начальной стадии.

В случае окисления в наномасштабе, процесс контролируется кинетически из-за малого диффузионного пути. Гетерогенное окисление через окисидный слой контролируется диффузионно в связи с медленной диффузией алюминиевых катионов и кислородных анионов. Однако окисление через кислород из газовой фазы может контролироваться кинетически или диффузионно в зависимости от величины числа Дамкёлера. Для наноразмерных частиц стадия воспламенения всегда начинается с гетерогенных реак-

ций и фазовых переходов и наблюдается при относительно более низких температурах по сравнению с микромасштабом. Из-за быстрых гетерогенных реакций наночастицы полностью потребляются в них до достижения температуры кипения алюминия, при этом фронт пламени (волновой режим горения) не возникает [1].

Представленные в литературе модели основаны на двух механизмах переноса. В первом движущей силой процесса является диффузия или скорость гетерогенной реакции при возможном наличии разности давлений в Al ядре, покрытом слоем оксида, и кислородом вне ядра. Во втором случае движущей силой процесса является двойной электрический слой на границах раздела фаз ядро – оболочка. Отметим, что при расчетах всегда фигурируют макроскопические параметры, а именно коэффициенты диффузии, теплоемкость и др., несмотря на то, что объектом исследования является наноматериал.

Авторы [2] использовали метод масс-спектрометрии, дополненный просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ). Исследования показали возникновение полых частиц при окислении нанопорошка алюминия, что указывает на важность учета диффузии атомов Al в брутто-процессе. Эксперименты указывают, что окисление протекает в двух режимах. До плавления алюминия происходит медленное окисление при диффузии кислорода через оболочку оксида алюминия. Выше точки плавления имеет место быстрое окисление, при котором через оксидную оболочку диффундируют как атомы алюминия, так и кислорода, что приводит к увеличению скорости процесса. Получена зависимость между временем окисления и радиусом частицы. Различные авторы показали, что для макрочастиц эта зависимость типична для модели подвижной оксидной границы [3, 4]. Иначе говоря, граница при горении микро- и наночастиц определяется диффузионным контролем для макро- и кинетическим контролем для наночастиц. С уменьшением размера Al и Zn частиц резко уменьшается их минимальная энергия воспламенения [5].

Для алюминиевых частиц обнаружена аномальная зависимость воспламеняемости от диаметра [5]. Алюминиевые частицы размером 200 нм взрываются более эффективно, чем размером 100 нм. Это связано со степенью пассивации алюминия, который отличается для этих двух видов частиц, а также со степенью агломерации, которая больше проявляется для 100 нм частиц [5]. Это означает, что в случае нанопорошка алюминия пассивация должна оказывать заметное влияние на воспламеняемость, что и является целью исследования в настоящей главе.

В [6] методом молекулярной динамики изучено термомеханическое поведение алюминиевых наночастиц, покрытых кристаллическим или аморфным оксидным слоем в течение плавления. В работе [7] аналитически изучено горение нанопорошка алюминия с триоксидом молибдена MoO_3 . Результаты расчетов показывают, что макроскопическое распространение пламени в трубе может быть смоделировано как ламинарное заранее перемешанное газовое пламя. Сравнительно простой механизм горения алюминиевой частицы предложен в [8]. Модель предполагает горение частицы в две стадии. На первой стадии происходят фазовый переход и поверхност-

ные гетерогенные реакции до момента, когда достигается температура плавления оксида. На второй стадии слой оксида отсутствует и устанавливается квазистационарное диффузионное пламя. Следует обратить внимание на тот факт, что добавки порошков металлов в ракетные топлива существенно интенсифицируют их горение и это делает еще более актуальным вопрос о закономерностях горения нанопорошков металлов [9]. Это алюминий, бор, магний и цирконий [10]. Однако, с учетом того, что размеры частиц находятся в диапазоне микрона и даже меньше, есть многочисленные побочные эффекты, включая задержки воспламенения, медленную скорость сгорания и неполное сгорание больших металлических частиц (размера микрона) [11].

Роль двойного электрического слоя рассматривается в работе [12]. Методом молекулярной динамики моделируется механохимическое поведение алюминиевых наночастиц, покрытых оксидом, диаметром 10 нм. Показано, что механизм воспламенения для покрытых оксидом алюминиевых частиц определяется встроенным электрическим полем в оксидной ячейке. Это отличается от принятых представлений о диффузии, стимулированной разницей давлений на границе ячейки. В работе [13] проведено моделирование горения нанопорошка алюминия в сферически симметричном случае. Считается, что алюминиевая частица 10–50 нм покрыта тонким оксидным (1–4 нм) слоем и окружена окислителем. Используется нелинейная модель Кабреры – Мотта [14] с самосогласованным потенциалом, чтобы вычислить скорость реакции окисления как функцию температуры и доли окисленного металла.

Из существующей литературы можно прийти к заключению, что моделирование и, соответственно, понимание воспламенения и горения нанопорошков металлов находятся всё еще на начальной стадии, что не позволяет обеспечивать требуемый уровень технологической безопасности и тем самым снизить или исключить риск возникновения техногенных аварий при производстве, переработке, транспортировке и хранении нанопорошков в сочетании с максимальным сохранением уникальных физико-химических свойств последних.

В первом параграфе главы 4 предложен метод оценки степени пассивации нанопорошков железа с использованием метода цветной скоростной киносъемки. Установлено, что количество первичных центров горения и время их появления непосредственно связаны с временем пассивации: чем больше время пассивации, тем меньше количество первичных центров горения, что позволяет использовать эти данные для оценки степени пассивации и определения минимального времени полной пассивации. Показана сильная зависимость времени полной пассивации от толщины засыпки.

§ 1. Исследование зависимости временных характеристик воспламенения и горения нанопорошков железа на воздухе от длительности пассивации после синтеза

Нанодисперсные материалы и соединения представляют в последнее время широкий интерес в связи с их необычными физико-химическими свойствами. Металлические нанопорошки, полученные химическими методами, обычно являются пирофорными, т.е. способны к самовозгоранию при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности [15]. Для обеспечения безопасности последующей обработки и хранения нанопорошков их можно пассивировать. Пассивация означает создание защитной тонкой пленки (часто оксидной) на поверхности наночастиц, которая предотвращает их самовоспламенение при извлечении металлических нанопорошков из реакторов и обеспечивает сохранение их уникальных свойств. Однако до сих пор не существует надежных научно обоснованных методов пассивации металлических нанопорошков.

Как было указано во введении к главе 4, подавляющее число публикаций по воспламенению и горению пирофорных нанопорошков относится к порошкам алюминия. На основе анализа литературных данных можно заключить, что моделирование и, соответственно, понимание механизма горения алюминиевых нанопорошков находится все еще на начальной стадии, и нет согласованной точки зрения даже на механизмы переноса.

Целью настоящего параграфа является установление эффективности применения цветной скоростной киносъемки для оценки степени пассивации нанопорошков на примере наночастиц железа и определения минимального времени полной пассивации. Другой целью работы является экспериментальное исследование закономерностей воспламенения и горения тонких слоев наночастиц железа. Впервые определены зависимости критических условий воспламенения и горения нанопорошков железа от времени пассивации.

В работе для экспериментальных исследований процессов воспламенения и пассивации использовали нанопорошки железа, полученные химико-металлургическим методом. Главными стадиями синтеза металлического нанопорошка являются осаждение гидроксида металла, сушка и восстановление этого гидроксида водородом [16]. Синтез гидроксида железа выполняли гетерофазным взаимодействием твердой соли металла с раствором щелочи. После осаждения гидроксида железа его осушали сначала в воронке Бюхнера при $\text{pH}=7$ и затем на воздухе до пыления. Для получения металлического нанопорошка порошок гидроксида железа восстанавливали в печи в течение 1 ч при 400°C в потоке водорода в реакторе, представленном на рис. 1.1; затем реактор извлекали из печи и охлаждали на воздухе до 20°C в потоке аргона. Для пассивации нанопорошка железа в том же самом реакторе к потоку аргона были добавлены 3% воздуха. Время пассивации варьировали в интервале от 0 до 60 мин. Затем кварцевую лодочку с нанопорошком извлекали из реактора и устанавливали на предметный столик для киносъемки. Процесс извлечения лодочки и установления ее на столике занимал 5 с. Для регистра-

ции горения нанопорошка железа использовали цветную высокоскоростную видеокамеру Casio Exilim F1 PRO (скорость 300–1200 кадров в секунду). Для изучения изменения распределения температуры по поверхности образца во времени и определения максимальной температуры в каждый момент времени использовали инфракрасную камеру Flir 60 (60 кадров/с, 320x240 pix, интервал чувствительности $8\div 14\text{ }\mu\text{m}$).

Результаты скоростной киносъемки горения слоя нанопорошка железа толщиной 1 мм (предварительно охлажденного в реакторе до 0 °С) без пассивации и после 4 мин. пассивации в потоке $\text{Ar} + 3\%$ воздух представлены на рис. 1.2 а и 1.2 б. Температура 0 °С непассивированного порошка была выбрана для того, чтобы увеличить времена воспламенения и горения, поскольку при 20 °С горение уже заканчивалось на стадии, извлечения лодочки из реактора. Как видно из рис. 1.2, волны реакции распространяются пространственно неоднородно, т.е. граница, разделяющая прореагировавший и исходный порошок, не является гладкой линией. Отметим, что в наших условиях поверхность слоя нанопорошка является равнодоступной, а внешний поток газа отсутствует. Важно установить природу движущей силы, которая обеспечивает такую форму фронта распространения волн реакции. Это может быть вызвано, например, неоднородностью потоков водорода при обтекании кварцевой лодочки во время процесса восстановления и, как следствие, различной химической активностью различных участков поверхности нанопорошка железа. В пользу такой гипотезы свидетельствует тот факт, что взаимодействие с воздухом начинается в первичных центрах реакции рис. 1.2 а, б.

Как видно из рис. 1.2 а, б, время появления первого центра воспламенения резко увеличивается с увеличением времени пассивации, что подобно поведению задержек воспламенения при приближении к пределу воспламенения в горючих газовых смесях. Как также видно из рис. 1.2 а, б, при контакте с атмосферным воздухом эти центры возникают непосредственно на поверхности слоя порошка. Затем из этих центров распространяется двухмерная волна горения. Видно, что количество первичных центров много меньше для пассивированного порошка (рис. 1.2 а). Это означает, что количество первичных центров и время их появления непосредственно связаны с временем пассивации: чем больше время пассивации, тем меньше количество первичных центров горения. Еще раз отметим, что наличие первичных очагов реакции свидетельствует о различной химической активности различных участков поверхности как непассивированного, так и пассивированного нанопорошка.

Кадры инфракрасной видеосъемки при начальной температуре 0 °С для толщины порошка 1 мм а) и 3 мм б), представлены на рис. 1.3. При визуальном анализе данных инфракрасной видеосъемки следует учитывать особенности обработки изображений инфракрасной камерой Flir 60: область с максимальным значением температуры в данный момент времени имеет одинаковую яркость для всех кадров. Реальные значения максимальной и минимальной температуры в данный момент времени показаны вблизи левой границы каждого кадра. Из рис. 1.3 видно, что температура горения нанопорошка для обеих толщин образцов не превышает 500 °С.

Зависимости времени появления первого очага реакции (квадраты) и количества первичных центров воспламенения (точки) от длительности пассивации представлены на рис. 1.4. Как видно из рис. 1.4, в наших условиях после 5 мин. пассивации первичные центры горения уже не возникают. При этом поверхность порошка не изменяет цвет на воздухе, т.е. можно говорить, что определено время полной пассивации нанопорошка железа. Отметим, что волны горения на поверхностях нанопорошка железа не видны в темноте, что свидетельствует о протекании реакции горения при сравнительно низкой температуре (рис. 1.3).

Если предположить, что процесс горения (окисления) не полностью пассивированного нанопорошка (время пассивации менее 5 мин.) протекает в тонком поверхностном слое в квазидвухмерном режиме, то объемная часть образца должна остаться горючей. Действительно, если после прохождения волны горения извлечь порошок из-под полностью покрывшего поверхность железа окисленного слоя тонким керамическим шпателем и распылить его на воздухе, то порошок будет интенсивно гореть с ярким свечением. Видеосъемка горения распыляемого порошка представлена на рис. 1.5 а. Этот результат свидетельствует о том, что процесс окисления воздухом не полностью пассивированного нанопорошка лимитируется диффузией.

Напомним, что пассивация нанопорошка железа в течение интервала времени, большего 5 мин., приводит к исчезновению квазидвухмерного режима горения (первичные очаги не возникают и, соответственно, поверхность порошка не изменяет свой цвет). Порошок, извлеченный керамическим шпателем из глубины засыпки и распыляемый на воздухе, также не загорается. Однако, если зажечь этот порошок внешним источником, например, поместить его на бумагу и поджечь спичкой, то порошок будет интенсивно гореть (рис. 1.5 б). Можно также инициировать горение поверхностного слоя порошка нагретой проволокой (рис. 1.2 в). На этом рисунке представлено распространение инициированной нагретой спиралью поверхностной волны горения нанопорошка железа, пассивированного в течение 30 мин. (толщина слоя – 1 мм). После прохождения этой волны объемную часть порошка можно поджечь на листе бумаги, как описано выше. Следует отметить, что средняя скорость распространения фронта реакции как в режиме спонтанного воспламенения (время пассивации менее 5 мин.), так и при инициировании внешним источником (время пассивации более 5 мин.) составляет 0.43 ± 0.03 см/с. Это означает, что средняя скорость двумерной волны реакции не зависит от времени пассивации, и ее величина определяется в основном теплопроводностью образца.

Рентгенофазовый анализ показал, что после сгорания непассивированный образец содержит оксиды железа и заметное количество металлического железа (рис. 1.6 а), в то время как нанопорошки железа, пассивированные в потоке 3% воздух + Ag более 6 мин. после хранения в бюксе с притертой пробкой в течение двух недель, содержат только металлическое железо (рис. 1.6 б).

Следует обратить внимание на тот факт, что образцы нанопорошка толщиной более 1 мм требуют намного более длительного времени пассивации.

Например, образец толщиной 4 мм после 30-минутной процедуры пассивации в потоке $\text{Ar} + 3\%$ воздух загорается на воздухе по всему объему с временем задержки около 5 с; после этого времени задержки образец заметно разогревается и его поверхность изменяет цвет. Действительно, в предположении о том, что процесс пассивации нанопорошка лимитируется диффузией, время пассивации t_p зависит от толщины засыпки x следующим образом $t_p \sim x^2/D$, где D – коэффициент диффузии молекулярного кислорода в засыпке. В соответствии с этой формулой минимальное время полной пассивации (МВПП) нанопорошка толщиной 4 мм должно быть в 16 раз больше МВПП слоя нанопорошка толщиной в 1 мм, т.е. существенно больше 30 мин..

Резюмируем результаты, полученные в настоящем параграфе.

Впервые обнаружен пространственно неоднородный квазидвухмерный режим горения нанопорошков железа в отсутствие внешних потоков газа. Предложен метод оценки степени пассивации нанопорошков железа с использованием метода цветной скоростной киносъемки. Установлено, что как зависимости периода задержки воспламенения, так и количество первичных центров горения от времени пассивации могут использоваться для оценки степени пассивации и минимального времени полной пассивации. Предложена приближенная формула расчета минимального времени полной пассивации для засыпки произвольной толщины на основании экспериментальных данных для конкретной засыпки. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы нанопорошка железа с толщиной слоя 1 мм, пассивированные в потоке $\text{Ar} + 3\%$ воздух в течение интервала, больше 6 мин., содержат только железо. Поэтому предложенный метод можно считать эффективным.

Подписи к рисункам § 1

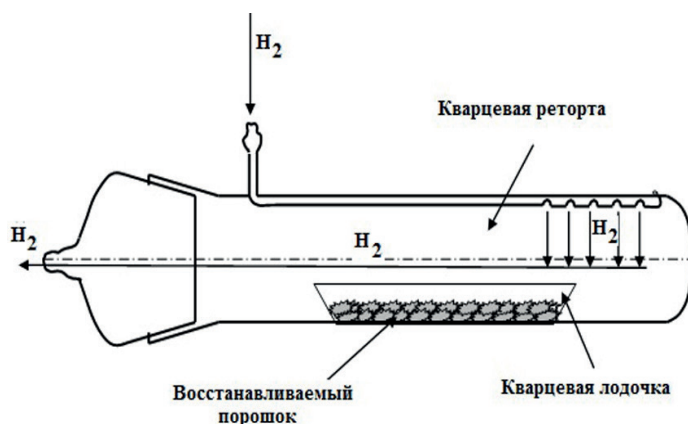


Рис. 1.1. Реактор для восстановления нанопорошков

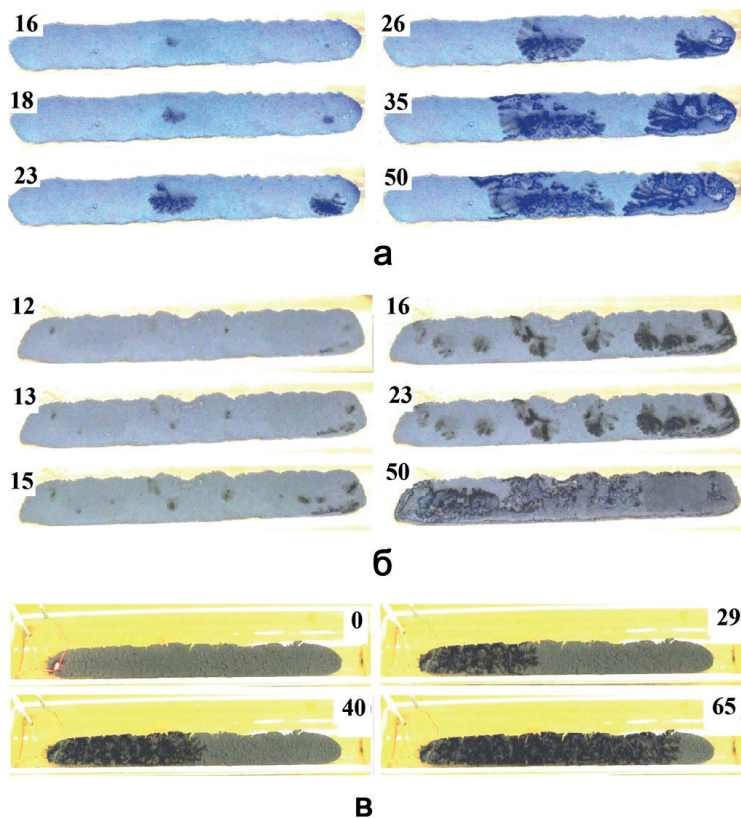


Рис. 1.2. Поведение а) нанопорошка железа в воздухе (0°C) без пассивации. Скорость съемки 60 кадров в секунду.

б) нанопорошка железа в воздухе (20°C) после 4 мин пассивации в потоке $\text{Ar} + 3\%$ воздух (толщина слоя 1 мм). Скорость съемки 60 кадров в секунду.

в) инициирование поверхностного горения нанопорошка железа в воздухе нагретой проволокой. Начальная температура 20°C . Длительность пассивации 30 мин. в потоке $\text{Ar} + 3\%$ воздух (толщина слоя 1 мм). Скорость съемки 60 кадров в секунду.

Номер кадра соответствует времени в секундах после извлечения лодочки с нанопорошком из реактора.

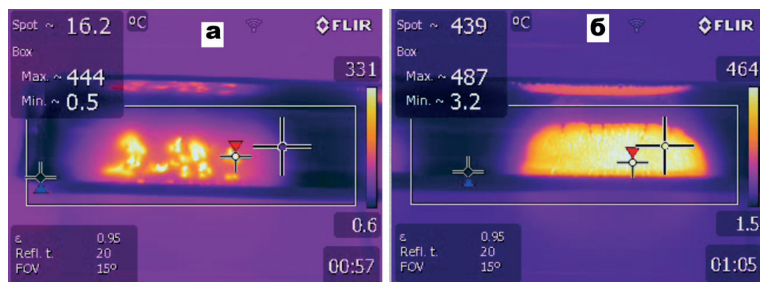


Рис. 1.3. Последовательности кадров инфракрасной видеосъемки процесса горения нанопорошков Fe при начальной температуре 0°C без пассивации. Толщина слоя порошка 1 мм (а) и 3 мм (б). Номер кадра соответствует времени в секундах с момента извлечения лодочки из реактора.

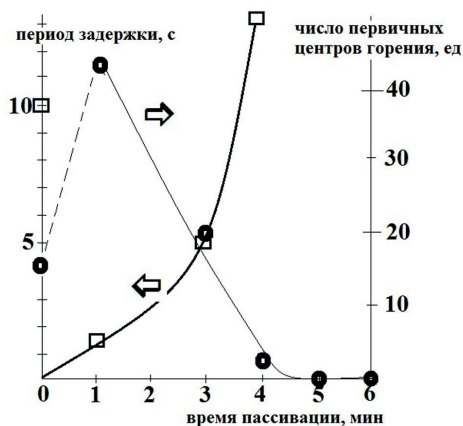


Рис. 1.4. Зависимость времени появления первичного центра реакции (квадраты) и количества первичных центров реакции (точки) от времени пассивации при 20 °С (толщина слоя 1 мм). Точка, соответствующая нулевому времени пассивации, получена для 0 °С. Кривые представляют наилучшее приближение

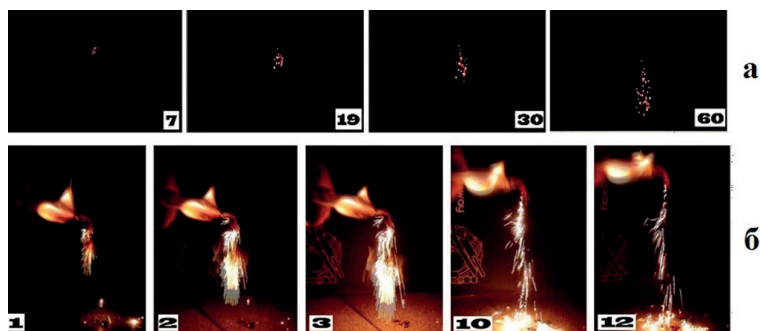


Рис. 1.5. Горение а) распыленного нанопорошка железа, извлеченного из-под оксидного слоя после 4 мин. пассивации в потоке $\text{Ar} + 3\%$ воздух (20 °С, толщина слоя 1 мм) непосредственно после окончания поверхностной реакции (вся поверхность изменила цвет). 600 кадров в секунду. б) Воспламенение пассивированного нанопорошка железа внешним источником. Пассивация выполнена в потоке $\text{Ar} + 3\%$ воздух (20 °С) в течение 6 мин. 60 кадров в секунду.

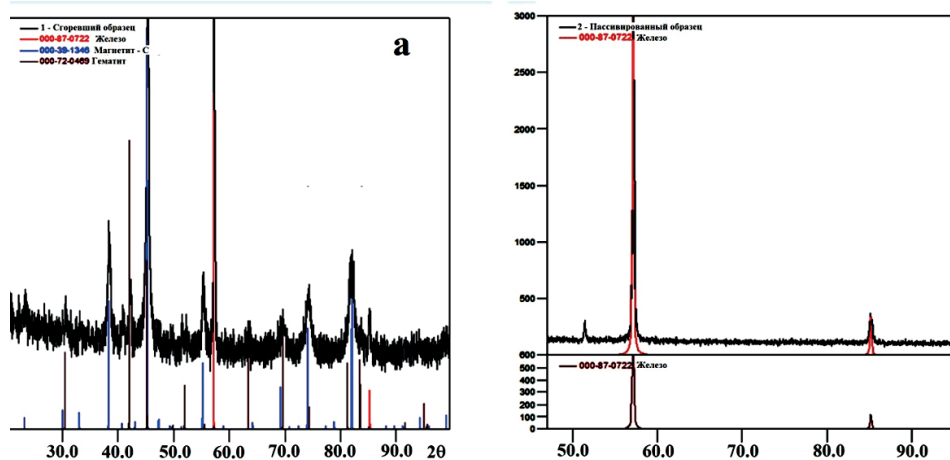


Рис. 1.6. а) Рентгенофазовый анализ продуктов окисления непассивированного нанопорошка железа после завершения поверхностной реакции, и хранения в бюксе с притертой пробкой в течение двух недель.

б) Рентгенофазовый анализ пассивированного нанопорошка железа (6 мин. в потоке аргона, содержащем 3% воздуха) после хранения в бюксе с притертой пробкой в течение двух недель.

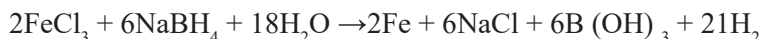
§ 2. Получение и исследование наночастиц железа, защищенных оксидной пленкой

Нанопорошки железа с размером частиц $20 \div 100$ нм синтезированы восстановлением 1 мм слоя гидроксида железа (III) в потоке водорода при 400°C и затем пассивированы в потоке 3% воздуха + аргон в течение $6 \div 60$ мин. Показано, что пассивированные наночастицы железа способны сохраняться в сосуде с притертой пробкой в течение 5 месяцев. Свойства наночастиц железа определяли с помощью методов рентгенофазового анализа, включая определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), Оже спектроскопии и метода полимолекулярной адсорбции (БЭТ). Установлено, что наночастицы железа состоят из металлического ядра, покрытого оксидной пленкой толщиной $2 \div 4$ нм.

Нанотехнологии можно рассматривать как искусство использования наноразмерных материалов ($1 \div 100$ нм) [17–19]. Наночастицы железа привлекают значительное внимание для своего потенциального применения, например, при обработке грунтовых вод и рекультивации почв. Недавние исследования продемонстрировали эффективность наночастиц железа при утилизации галогенсодержащих органических отходов и тяжелых металлов [20–29]. Кроме того, была обнаружена эффективность нанопорошка железа при дезактивации ряда загрязняющих веществ в силу его высокой восстановительной способности. Согласно этому, нанопорошок железа рассматривается как один из лучших реактивных материалов в технологии искусственных геохимических барьеров [20]. Поскольку удельная поверхность нанопорошка железа существенно увеличивается по сравнению с ультрадисперсными частицами, то и поверхностная активность наночастиц железа при утилизации отходов возрастает более чем в 30 раз, например, по сравнению с 44 мкм фракцией железного порошка [21].

Последние лабораторные исследования продемонстрировали, что нанопорошок железа можно использовать для разрушения галогензамещенных углеводородов [22], четыреххлористого углерода [23], полихлорированных производных бифенила (PCBs) [24] и т. д. Кроме того, наноразмерные частицы железа эффективны для дезактивации широкого спектра экологических загрязнителей, таких как хлорированные органические растворители [25], пестициды [26], органические красители [27], различные неорганические соединения [28]. Несколько полевых тестов продемонстрировали перспективы использования нанопорошка железа для решения экологических проблем непосредственно на местах загрязнений [29].

За последние несколько лет были разработаны различные синтетические методы получения наночастиц железа и модифицирования их поверхностных свойств [30, 31]. Однако синтезируемые до настоящего времени нанопорошки железа нестабильны на воздухе и имеют тенденцию быстро окисляться с образованием оксидов/гидроксидов в формах Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и FeOOH [32]. Например, наночастицы железа, получаемые в реакции:



следует хранить под слоем этанола, чтобы избежать окисления [16]. Поэтому, для того, чтобы проводить технологические операции с наночастицами на воздухе, их пассивируют. Пассивация представляет собой получение тонкой оксидной или нитридной защитной пленки [16, 33, 34] на поверхности наночастиц, которая предотвращает окисление при извлечении металлических порошков из реакторов и обеспечивает сохранение их уникальных свойств. Отметим, что к настоящему времени не существует научно обоснованных методов пассивации металлических нанопорошков.

Целью работы, описаной в данном параграфе, является синтез наночастиц железа методом химической металлургии, оценка эффективности метода их пассивации в потоке смеси 3% воздух + аргон и исследование свойств пассивированных наночастиц физико-химическими методами анализа.

В этом параграфе для экспериментальных исследований свойств пассивированных нанопорошков использовали нанопорошки железа, полученные химико-металлургическим методом. Главные стадии синтеза металлического нанопорошка этим методом – осаждение гидроксида металла, сушка и восстановление [34]. Синтез гидроксида железа выполняли гетерофазным взаимодействием твердой соли металла с раствором щелочи. После осаждения гидроксида железа его промывали в воронке Бюхнера до $\text{pH} = 7$ и затем осушали на воздухе до пыления. Для получения металлического нанопорошка гидроксид железа восстанавливали в печи в течение 1 ч. при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потоке водорода в реакторе (рис. 1.1); затем реактор извлекали из печи и охлаждали на воздухе до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потоке аргона. Для пассивации нанопорошка железа в том же самом реакторе к потоку аргона были добавлены 3% воздуха. Время пассивации варьировали в интервале от 6 до 60 мин. Затем кварцевую лодочку с нанопорошком железа извлекали из реактора. Как будет показано ниже, свойства наночастиц железа близки к описанным в [33].

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре Diffray-401 (Россия) с координатно-чувствительным детектором. Съемка проводилась на Cr-K_{α} излучении при комнатной температуре, время экспозиции на каждом интервале 300 с.

Оже спектры получали с использованием спектрометра JEOL JAMP-9500F с разрешением в SEI (изображение во вторичных электронах) режиме 3 нм (при 25 кВ, 10 Па). Диаметр электронного зонда составлял 8 нм (при 25 кВ, 1 Па), ускоряющее напряжение $0.5\div 30$ кВ. Спектрометр был оборудован электростатическим полусферическим анализатором (HSA) и многоканальной ионной пушкой с энергией ионов от 0.01 до 4 кэВ.

Измерение величины удельной поверхности проводилось на анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA 1200e (США) методом полимолекулярной адсорбции БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Измеряемой величиной является давление газа в ячейке с исследуемым материалом. Образец исследуемого вещества предварительно очищается путем нагрева в условиях вакуума. После очистки в ячейку с образцом добавляется небольшое количество азота, молекулы которого адсорбируются на поверхности образца, образуя монослой. По изменению давления

адсорбата можно судить о количестве сорбированного газа, следовательно, и об удельной поверхности образца. Прибор NOVA 1200e позволяет проводить измерения при температурах до 450 °С, диапазон измеряемых величин удельной поверхности от 0.01 до 2000 м²/г.

В §§ 1, 2 нанопорошок железа синтезировали методом химической металлургии при восстановлении порошка гидроксида железа (III) в потоке водорода. Пассивированные железные наночастицы сохранялись в сосуде с притертой крышкой течение 5 месяцев.

Наночастицы железа исследовали с помощью дифракционного определения средних величин областей когерентного рассеяния (ОКР), Оже спектроскопии, рентгенофазового анализа и метода полимолекулярной адсорбции БЭТ.

Размер ОКР обычно приравнивается к среднему размеру кристаллитов/агломератов. Размер ОКР обычно на 10–15% меньше, чем размер мелких частиц (зерен), определенный с использованием электронной микроскопии. ОКР соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы. Расчет величин ОКР проводили методом аппроксимации. Эта методика применима к объектам с размером структурных составляющих 50–150 нм, близких к сферической форме и не имеющих микронапряжений, поэтому размер частиц, определенный этим методом, занижен. Расчет основан на использовании свертки функции Коши и Гаусса (функции Фойгта) для аппроксимации профиля рентгеновской линии. Из экспериментальных данных находится ширина линии на половине высоты и относительные интенсивности профиля в точках с абсциссами, кратными полуширине. На основе этих величин строится аппроксимирующий профиль, характеристики которого являются основой для построения кривой распределения кристаллитов по диаметрам.

На рис. 2.1 приведено распределение ОКР по размерам в нанопорошке железа. Средний размер ОКР (~ 30 нм) для времен пассивации 660 мин. практически один и тот же, т. е. размер кристаллита/агломерата не зависит от времени пассивации в этом интервале.

Рентгенофазовый анализ показал, что нанопорошок железа, пассивированный в потоке 3% воздуха + аргон в течение 6 мин. и более, сохраняется в сосуде с притертой крышкой в течение 5 месяцев и содержит только металлическое железо (рис. 2.2).

Известно, что механизм образования защитной окисной пленки является диффузионным [35, 36], поэтому концентрация атомов кислорода на поверхности заметно больше, чем в объеме частицы. С другой стороны, рентгеновские измерения показали, что частицы после пассивирования состоят из металлического железа (рис. 2.2 а). Поскольку рентгеновский метод обнаруживает только железо, а оксиды железа не обнаружены вообще, то оксидный слой довольно тонкий. Это согласуется также с основным результатом данной работы, заключающимся в том, что пассивированные наночастицы железа не окисляются в течение 5 месяцев (рис. 2.2 б). Действительно, если бы у защитной пленки были какие-либо дефекты, или пленка была расположена в частице, а не на ее поверхности, железо было бы полностью окислено.

На рис. 2.3 приведено SEI (изображение во вторичных электронах) пассивированных наночастиц железа (время пассивации составляет 20 мин.). Видно, что частицы железа имеют форму агрегатов, находящихся в контакте друг с другом. Анализ профиля глубины методом Оже спектроскопии для трех позиций анализа, приведенных на рис. 2.3, указывает, что пассивированные частицы содержат атомы железа и кислорода наряду с примесью углерода. Следует отметить, что приведенные на рис. 2.3 значения величин атомной плотности являются качественными, поскольку зондирующий пучок при анализе захватывает частицы, находящиеся в нижних слоях. Таким образом, зависимости атомных плотностей от глубины образца (времени травления) являются весьма «растянутыми». Однако для всех этих трех зависимостей максимум плотности атомов кислорода наблюдается на глубине 2 нм. Этот максимум, очевидно, соответствует максимальной толщине пассивирующей оксидной пленки на железном ядре. Следовательно, средняя толщина пассивирующей оксидной пленки может быть оценена как $\sim 2\div 4$ нм.

Величины удельной поверхности, определенные методом БЭТ, составили 8.997, 9.077, 9.153, 9.561 м²/г для различных образцов пассивированных железных наночастиц. Ошибка метода составляет 5–10%, видно, что все полученные значения входят в доверительный интервал. Первые три значения относятся к одной и той же партии исходного гидроксида железа. Это означает, что площадь поверхности практически не зависит от времени пассивации. Следует отметить, что величина поверхности 9.561 м²/г получена для образца гидроксида железа, высушенного без использования воронки Бюхнера. Это означает, что используемый метод получения нанопорошка железа и его пассивации характеризуется воспроизводимостью. Оценка сверху (частицы считаются сферическими) по формуле $d = 6/(\rho s)$, если $s = 9.0$ м²/г дает значение диаметра частицы $d = 85$ нм (ρ – плотность железа). Это означает, что величина среднего диаметра частицы находится между заниженной (30 нм) и завышенной величинами (85 нм).

Значения величин удельной поверхности, известные из литературы, составляют 14.5 м²/г [30], 26 м²/г [33], 33.5 м²/г [37] и 36.5 м²/г [27]. Для сравнения, коммерчески доступный порошок железа (< 10 мкм) имеет удельную поверхность всего 0.9 м²/г [37]. Как предположено в [33], увеличение удельной поверхности указывает на увеличение общего содержания атомов железа на поверхности.

Резюмируем коротко результаты. В данном параграфе установлено, что метод химической металлургии наряду с пассивацией представляет собой эффективное средство синтеза наночастиц железа размером 20÷100 нм, стабильных на атмосферном воздухе. Наночастицы железа синтезированы восстановлением 1 мм слоя гидроксида железа (III) в потоке водорода при 400 °С и затем пассивированы в потоке 3% воздух + аргон в течение 6 ÷ 60 мин.

Существенного окисления наночастиц железа не наблюдалось после 5 месяцев хранения нанопорошка в сосуде с притертой крышкой при атмосферных условиях. Свойства частиц определены с помощью дифракционного определения средних величин областей когерентного рассеяния (ОКР), Оже спектроскопии, рентгенофазового анализа и метода полимолекулярной адсорбции БЭТ. Было показано, что наночастицы образуют агрегаты/кри-

сталлиты с нижней границей среднего размера ~ 30 нм. Методом Оже спектроскопии установлено, что наночастицы железа состоят из железного ядра и пассивирующего оксидного слоя толщиной $2 \div 4$ нм. Средняя удельная поверхность пассивированных наночастиц железа, определенная методом БЭТ, составляет $\sim 9.2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Подписи к рисункам § 2

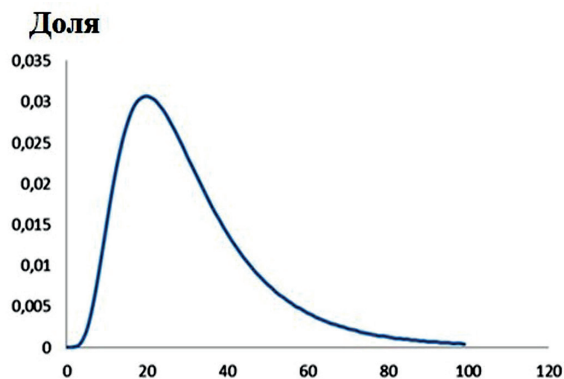


Рис. 2.1. Распределение ОКР по размерам

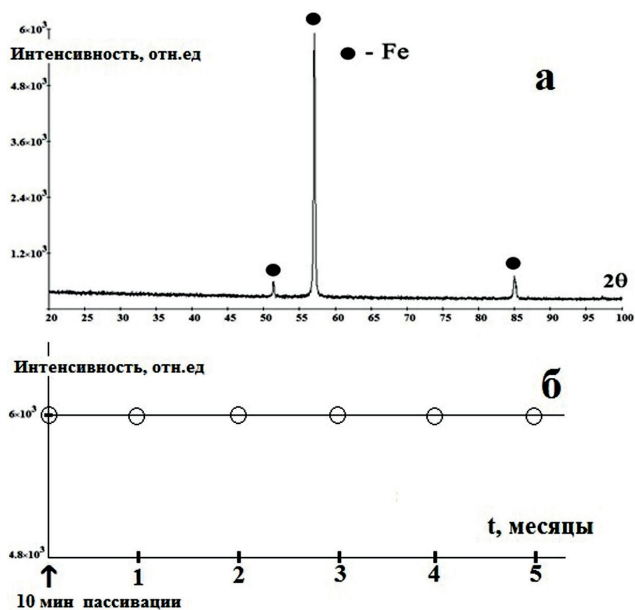


Рис. 2.2. а) Рентгенофазовый анализ пассивированного нанопорошка железа (10 мин. в потоке 6% воздух + Ar) после хранения в сосуде с притертой крышкой в течение 5 месяцев. б) Зависимость интенсивности пика железа в пассивированном нанопорошке (10 мин. в потоке 6% воздух + Ar) от времени хранения в сосуде с притертой крышкой.

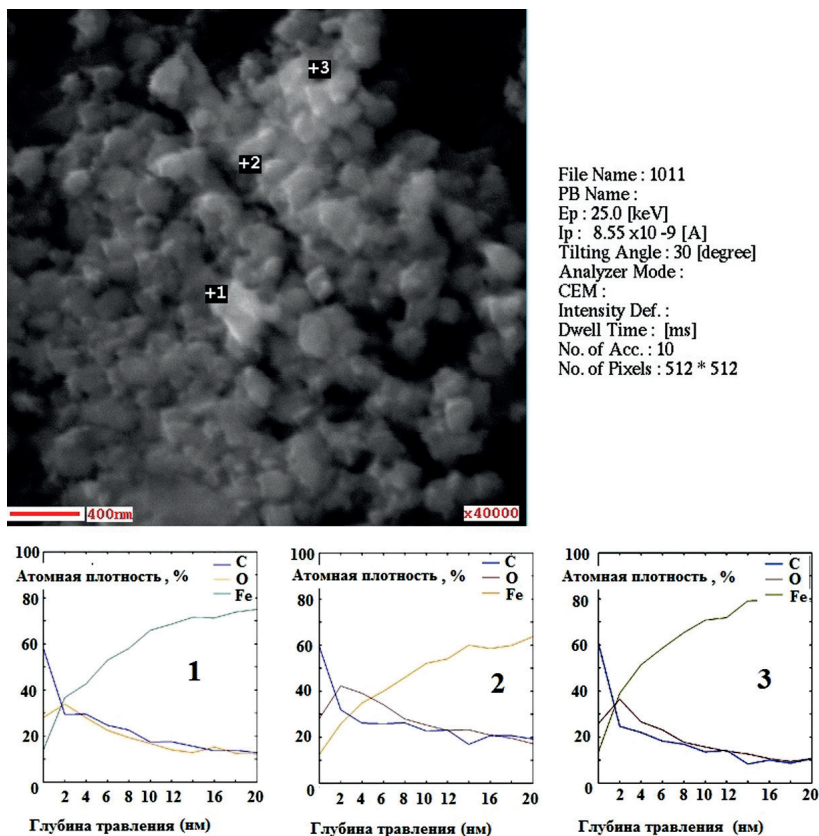


Рис. 2.3. Профиль приповерхностного слоя частиц нанопорошка железа в трех точках. Профиль глубины получен при комнатной температуре.

В следующем параграфе представлена модель процесса воспламенения и пассивации слоя пирофорного нанопорошка. В предположении о лимитирующей роли диффузии окислителя в механизме распространения волны пассивации получена зависимость максимальной температуры нанопорошка от определяющих параметров. Предложено проводить пассивацию в две стадии, увеличивая концентрацию окислителя в газовой фазе во второй стадии. Показано, что двухстадийный вариант проведения процесса пассивации позволяет уменьшить время полной пассивации слоя нанопорошка в несколько раз при допустимом уровне разогрева, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков. Получены аналитические выражения для расчета минимального времени перехода ко второй стадии при заданном уровне повышения температуры. Численные расчеты подтвердили правильность выводов теоретического анализа, а также показали хорошее количественное совпадение результатов приближенных и численных расчетов.

§ 3. Теоретический анализ процесса пассивации пирофорных нанопорошков (макрокинетический подход)

Как упоминалось выше, полученные химическими методами нанопорошки металлов являются пирофорными, т.е. способными самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности [15, 38, 39]. Безопасность процесса переработки нанопорошков в изделия обеспечивается их пассивацией. Пассивация заключается в создании тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует самовозгоранию нанопорошков металлов [38, 40]. Пассивация может продолжаться десятки часов, что является ограничительным фактором на пути увеличения объема производства нанопорошков. В настоящее время не существует надежных научно обоснованных методов пассивации металлических нанопорошков, т.к. до сих пор не разработаны теоретические модели, объясняющие воспламенение нанопорошков при комнатной температуре и закономерности их пассивации. Применение для этой цели моделей, разработанных для описания воспламенения частиц металлов, в которых предполагается, что взаимодействие частиц с окислителем лимитируется диффузией реагентов через слой продукта на поверхности частиц, неприемлемо, т.к. в соответствии с этими моделями воспламенение при температурах, близких к комнатной, невозможно из-за низких значений коэффициента диффузии [41, 42].

В данном параграфе сформулирована модель процесса воспламенения и пассивации пирофорных нанопорошков, основанная на результатах экспериментальных исследований авторов [43, 44], и проведен ее анализ аналитическими и численными методами. Плоский слой засыпки из наночастиц, способных к экзотермическому взаимодействию с окислителем, содержащемся в окружающем засыпку газе, имеющий начальную температуру T_0 , находится в контакте с окружающей средой, тоже имеющей температуру T_0 (рис. 3.1). Предполагается, что химическое взаимодействие пористого вещества с окислителем происходит за счет диффузионного подвода окислителя из внешней среды (через верхнюю поверхность слоя), а продукты взаимодействия конденсированные. Кроме того, считается, что температуры пористого вещества и газа в порах равны (однотемпературная модель). Считается, что отвод тепла в окружающую среду происходит только через нижнюю границу слоя и описывается законом Ньютона. Предполагается, что при достижении некоторой степени превращения пористого вещества $\eta_{1,k}$ (которая может быть определена на основании экспериментальных исследований) на поверхности частиц образуется защитный слой, который препятствует дальнейшему окислению частиц. В принятых для теории горения безразмерных переменных [45–47] математическая модель, описывающая такой процесс, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + f(\theta, \eta),$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = Le \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} + \gamma f(\theta, \eta), \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial \tau} = \nu \gamma f(\theta, \eta)$$

$$f(\theta, \eta) = \begin{cases} (1-\eta) \exp \frac{\theta}{1+\beta\theta} & \text{при } \eta < 1 \text{ и } \eta_1 < \eta_{1,k} \\ 0 & \text{при } \eta = 1 \text{ или } \eta_1 = \eta_{1,k} \end{cases},$$

Начальные и граничные условия:

$$\tau = 0: \quad \theta = 0, \quad \eta = \eta_n, \quad \eta_1 = 0$$

$$\tau > 0: \quad \xi = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \quad \eta = 0,$$

$$\xi = L_\xi: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = Bi(\theta_0 - \theta), \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0.$$

Здесь при переходе к записи математической модели в безразмерном виде в качестве характеристических величин приняты

$$T_0, t_* = \frac{c_c R T_0^2}{E Q} \frac{\rho_c}{\rho_g a_0 k_0} \exp\left(\frac{E}{R T_0}\right) \quad x_* = \sqrt{\frac{\lambda_c t_*}{c_c \rho_c}}.$$

Соответственно, безразмерные переменные и параметры выражаются следующим образом:

$$\theta = \frac{E}{R T_0^2} (T - T_0), \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad L_\xi = \frac{l_x}{x_*}, \quad \beta = \frac{R T_0}{E},$$

$$\gamma = \frac{c_c R T_0^2}{E Q} \frac{\rho_c}{\rho_g a_0}, \quad \eta = \frac{a_0 - a}{a_0}, \quad \eta_1 = \frac{\rho_{c0} - \rho_c}{\rho_{c0}}, \quad Bi = \frac{\alpha x_*}{\lambda_c},$$

$$Le = \frac{D_{ef}}{a_c}, \quad a_c = \frac{\lambda_c}{c_c \rho_c}, \quad \nu = \bar{\nu} \frac{\rho_g a_0}{\rho_c}.$$

Здесь размерные величины: t – время; x – координата; a_0, a – исходная и текущая концентрация газообразного окислителя; ρ_{c0}, ρ_c – исходное и текущее содержание конденсированного вещества в единице объема; ρ_g – плотность газовой фазы; c_c – теплоемкость конденсированного вещества; R – универсальная газовая постоянная; E и k_0 – энергия активации и предэкспоненциальный множитель гетерогенной реакции, отнесенный к единице объема пористой среды; Q – тепловой эффект гетерогенной реакции, отнесенный к единице массы окислителя, λ_c, a_c – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности конденсированной фазы; a – коэффициент теплоотдачи; D_{ef} – эффективный коэффициент диффузии окислителя; $\bar{\nu}$ – количество конденсированного вещества, реагирующего с одним граммом окислителя, $t_* = t_{ch}$ – характерное время химической реакции, x_* – характерная

длина, l_x – толщина слоя засыпки. Безразмерные переменные и параметры: τ , ξ – время и координата; θ – температура; $\theta = 0$; η – глубина превращения окислителя; η_1 – глубина превращения конденсированного вещества; $\eta_{1,k}$ – максимальная степень превращения конденсированного вещества; η_n – начальная глубина превращения окислителя внутри засыпки (введенная для удобства численного счета и не влияющая на его результат); Le – аналог параметра Льюиса для окислителя; β , γ , ν – параметры, Bi – число Био; L_ξ – толщина слоя засыпки.

Известно, что для исключения воспламенения пиррофорных порошков при контакте с газом, содержащим окислитель, концентрация окислителя в газе должна быть мала [40, 43]. Однако при малой концентрации окислителя процесс пассивации лимитируется диффузионной скоростью подвода окислителя вглубь образца и занимает много времени. При малой концентрации окислителя в уравнении кинетики выгорания конденсированной фазы (3.1) коэффициент ν много меньше единицы и много меньше $\eta_{1,k}$. Следовательно, основное количество окислителя, идущее на превращение к-фазы, подводится диффузией из окружающего образец газа, что позволяет использовать квазистационарное приближение для определения скорости u_{fr} и координаты ξ_{fr} фронта реакции.

В квазистационарном приближении в системе координат, связанной с фронтом реакции, уравнение диффузии принимает вид:

$$Le \frac{d^2 \eta}{d \xi^2} d \xi = - \frac{u_{fr}}{\nu} \frac{d \eta}{d \xi} d \xi \quad (3.2)$$

Интегрируя (3.2) по зоне реакции, т. е. в окрестности ξ_{fr} , получим

$$Le \left. \frac{d \eta}{d \xi} \right|_{\xi_{fr}+0} - Le \left. \frac{d \eta}{d \xi} \right|_{\xi_{fr}-0} = \frac{u_{fr}}{\nu} (\eta_{1,k} - 0), \quad (3.3)$$

В квазистационарном приближении значение $Le \left. \frac{d \eta}{d \xi} \right|_{\xi_{fr}+0}$ находится из решения стационарного уравнения диффузии без источника, т. е.

$$Le \left. \frac{d \eta}{d \xi} \right|_{\xi_{fr}-0} = Le \frac{1}{\xi_{fr}}. \quad (3.4)$$

Подставляя выражения для производной из (3.4) в (3.3), получим:

$$u_{fr} = \frac{Le \cdot \nu}{\eta_{1,k} \cdot \xi_{fr}}. \quad (3.5)$$

По определению, скорость фронта реакции

$$u_{fr} = \frac{d \xi_{fr}}{d \tau}. \quad (3.6)$$

Подставляя (3.6) в (3.5) и интегрируя, учитывая, что $\xi_{fr}(\tau = 0) = 0$, получим зависимость ξ_{fr} и u_{fr} от τ :

$$\xi_{fr} = \sqrt{2 \frac{Le \cdot \nu}{\eta_{1,k}}} \tau \cdot u_{fr} = \sqrt{\frac{Le \cdot \nu}{2 \eta_{1,k} \cdot \tau}} \quad (3.7)$$

Определим значение температуры во фронте реакции θ_{fr} и в прореагировавшей части слоя. Для этого будем опираться на результаты численных расчетов системы (3.1), которые показали, что температура во фронте и в прореагировавшей части засыпки в диффузионном режиме практически не меняются во времени (рис. 3.2) при отсутствии потока тепла через нижнюю границу слоя порошка и данных граничных условиях, т.е. при $Bi \neq 0$.

Пусть фронт имеет координату ξ_{fr} , а его скорость u_{fr} определяется скоростью диффузии окислителя через прореагировавшую часть засыпки. Тогда количество тепла в безразмерных переменных θ_s , выделившегося за счет химической реакции, равно:

$$Q_s = \frac{1}{\gamma \cdot \nu} \eta_{1,k} \xi_{fr}. \quad (3.8)$$

На нагрев прореагировавшей части засыпки до θ_{fr} расходуется часть тепла (обозначим ее Q_1), а остальная часть тепла (обозначим Q_2) идет на нагрев непрореагировавшей части засыпки. Количество тепла в прореагировавшей части слоя равно

$$Q_1 = \theta_{fr} \cdot \xi_{fr}. \quad (3.9)$$

В соответствии с результатами численных расчетов, можно считать, что θ_{fr} не меняется в процессе превращения, поэтому величина потока тепла в непрореагировавшую часть слоя зависит от времени так же, как при граничных условиях первого рода.

Тогда за время τ количество тепла в непрореагировавшей части слоя равно

$$Q_2 = \frac{2\theta_{fr}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau}. \quad (3.10)$$

Приравняв (3.8) сумме (3.9) и (3.10) и учитывая (3.7) для ξ_{fr} , получим выражение для определения θ_{fr} :

$$\theta_{fr} = \frac{\eta_{1,k}}{\gamma \nu} \left/ \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\eta_{1,k}}}{\sqrt{Le \nu}} \right) \right. \quad (3.11)$$

Как видно из (3.11), при сделанных допущениях θ_{fr} действительно не зависит от времени, что хорошо согласуется с результатами численного счета.

В экспериментальных исследованиях процесса пассивации наиболее легко контролируемые параметрами являются содержание окислителя a_0 в окружающем газе и толщина засыпки нанопорошка. В соответствии с выражением (3.11), θ_{fr} не зависит от толщины засыпки, пока отсутствует теплоотвод через нижнюю границу засыпки при данных граничных условиях. Формула (3.11) позволяет дать ответ на вопрос, как изменится θ_{fr} при увеличении содержания окислителя a_0 в окружающем газе. В соответствии с определением γ и ν , их произведение не зависит от a_0 . Однако при увеличении a_0 увеличивается ν (т.к. ν пропорционально a_0). При неизменных $\eta_{1,k}$ и Le увеличение ν ведет к уменьшению знаменателя в (3.11) и, соответственно, к росту θ_{fr} .

Как следует из (3.7), время полной пассивации пропорционально квадрату толщины слоя L_ξ (как было экспериментально определено в § 1). Поэтому это время сильно возрастает с увеличением L_ξ . Для уменьшения времени полной пассивации ее следует проводить при большей концентрации окислителя, т. е. при большем значении параметра ν . Действительно, в соответствии с (3.7), для слоя данной толщины эта процедура позволяет значительно уменьшить время полной пассивации. Но при этом, как следует из (3.11), возникают значительные разогревы, что может приводить к высокой степени превращения порошка, а это недопустимо. Для уменьшения времени пассивации и одновременного сохранения разогрева в рамках допустимого уровня было предложено проводить пассивацию с увеличением концентрации окислителя в газовой фазе в некоторый момент времени, который выбирается с учетом дополнительных ограничений на разогрев при проведении процесса. Т. е. в начале процесса концентрация окислителя мала, а затем, когда фронт реакции находится на значительном расстоянии от верхней поверхности слоя порошка, концентрация окислителя повышается в несколько раз. Анализ такого варианта проведения процесса пассивации показал, что в этом случае удастся существенно уменьшить время пассивации. Но из (3.11) следует, что произойдет выход на новую, более высокую температуру во фронте реакции, соответствующую новой концентрации окислителя и, соответственно, новому значению параметра ν (в дальнейшем будем его обозначать ν_1). Этот вывод подтверждается результатами численных расчетов: реализация режима пассивации с ограничением разогрева при повышении концентрации окислителя в газе возможна только в условиях отвода тепла от нижней поверхности слоя порошка ($\xi = L_\xi$).

Для того чтобы увеличение концентрации окислителя не приводило к росту температуры, достаточно, чтобы в момент его увеличения все тепло успевало отводиться через нижнюю поверхность слоя порошка. Будем считать, что теплоотвод с поверхности $\xi = L_\xi$ такой, что $\theta(\xi = L_\xi) = \text{const} = 0$ (большие значения критерия Bi). Пусть в момент повышения концентрации окислителя при времени τ_{sw} фронт реакции имеет координату ξ_{sw} .

$$\xi_{sw} = \sqrt{2 \frac{Le \cdot \nu}{\eta_{1,k}} \tau_{sw}} \quad \text{и} \quad \tau_{sw} = \frac{\xi_{sw}^2 \eta_{1,k}}{2Le \cdot \nu} \quad (3.12)$$

Скорость фронта реакции u_{fr} и количество тепла, выделяющегося в единицу времени после изменения концентрации окислителя, определяются следующим образом:

$$u_{fr} = \frac{Le \cdot \nu_1}{\eta_{1,k} \cdot \xi_{sw}}, \quad q = \frac{1}{\nu_1 \cdot \gamma_1} u_{fr} \cdot \eta_{1,k}. \quad (3.13)$$

Приравняем количество тепла q , выделяющегося в единицу времени, отводимому потоку тепла q_l .

$$\frac{1}{\nu_1 \cdot \gamma_1} u_{fr} \cdot \eta_{1,k} = \frac{\theta_{fr}}{L_\xi - \xi_{sw}} \quad (3.14)$$

При записи (3.14) использовали приближенное выражение для q_l , соответствующее большим значениям параметра Bi : $q_l = \theta_{fr} / (L_\xi - \xi_{sw})$.

Для $\theta_{fr} = 1$ из (3.14) найдем зависимость ξ_{sw} от определяющих параметров:

$$\xi_{sw} = \frac{AL}{1+A}, \quad \text{где} \quad A = \frac{Le \cdot v_1}{v_1 \cdot \gamma_1}. \quad (3.15)$$

Подставляя в (3.15) значение A , получим:

$$\xi_{sw} = L_\xi \left/ \left(1 + \frac{\gamma_1 v_1}{Le v_1} \right) \right. \quad (3.16)$$

Как следует из (3.16), координата фронта реакции, соответствующая моменту изменения концентрации окислителя (при отсутствии перегрева) пропорциональна толщине слоя порошка и возрастает с увеличением концентрации окислителя v_1 при $\tau \geq \tau_{sw}$.

Определим суммарное время полной пассивации слоя нанопорошка τ_{pas1} при двухстадийном варианте процесса и отсутствии перегрева, т.е. при $\theta_{fr} \leq 1$.

Для этого проинтегрируем выражение (3.7) с учетом (3.6) от ξ_{sw} до L_ξ :

$$L_\xi - \xi_{sw} = \sqrt{\frac{2Le v_1}{\eta_{1,k}}} (\sqrt{\tau_{pas1}} - \sqrt{\tau_{sw}}) \quad (3.17)$$

Перепишем (3.17) в следующем виде:

$$\sqrt{\tau_{pas1}} = \sqrt{\tau_{sw}} + \frac{\sqrt{\eta_{1,k}}}{\sqrt{2Le v_1}} (L_\xi - \xi_{sw}) \quad (3.18)$$

В (3.18) координата фронта ξ_{sw} , соответствующая моменту изменения концентрации окислителя, определяется из (3.16), а время τ_{sw} — из (3.12).

Наряду с теоретическим анализом проводилось численное исследование исходной системы уравнений (3.1), результаты которого приведены на рис. 3.2–3.4. Отметим, что в используемых безразмерных переменных $v \cdot \gamma = v_1 \cdot \gamma_1 = const$. Приведенные ниже результаты соответствуют $v \cdot \gamma = 0.024$; $\beta = 0.01$; $\eta_{1,k} = 0.1$; $\eta_n = 0.8$; $\theta_0 = 0$; $Le = 1$; $L_\xi = 60$; $Bi = 20$.

Из рис. 3.2 а видно, что распределение концентрации окислителя по толщине слоя носит линейный характер. Это подтверждает применимость квазистационарного приближения для расчета потока окислителя в зону реакции. Как показывает рис. 3.2 б, зависимость максимальной температуры θ_{max} быстро выходит на постоянный уровень, а расчетная зависимость скорости фронта пассивации U от времени соответствует выражению (3.7) (пунктирная линия на рис. 3.2 б). На рис. 3.3 показана зависимость максимальной температуры и полного времени пассивации нанопорошка при различных значениях концентрации окислителя в газе (рис. 3.3, кривые а, б), а также для двухстадийного варианта проведения процесса (рис. 3.3, кривая в). Следует отметить, что при $\tau < \tau_{sw}$ из-за одинаковых концентраций окислителя в газе кривые а и в совпадают. Как видно из рис. 3.3 (кривые а, б), увеличение концентрации окислителя в 12 раз приводит к уменьшению времени пассивации τ_{all} примерно в 12 раз, но при этом максимальная температура превышает допустимый уровень, что в эксперименте может привести к вос-

пламенению нанопорошка. Двухстадийный вариант процесса пассивации позволяет уменьшить время процесса в 8 раз (рис. 3, кривая в) при сохранении допустимого уровня разогрева. Рис. 3.4 показывает, что повышение концентрации окислителя (увеличение параметра v_1) в 3 раза при $\tau > \tau_{sw}$ (рис. 4 б) вместо 8 раз (рис. 4 а) позволяет уменьшить время изменения концентрации окислителя τ_{sw} , как это и следует из формулы (3.16). Хорошее количественное совпадение результатов численного анализа и аналитической формулы для ξ_{sw} достигается введением множителя 2.5 перед вторым слагаемым в знаменателе выражения (16):

$$\xi_{sw} = \frac{L_g}{1 + 2.5 \frac{\gamma_1 v_1}{Le v_1}}$$

Как следует из результатов проведенных исследований, двухстадийный процесс пассивации позволяет уменьшить полное время пассивации слоя нанопорошка в несколько раз при сохранении разогрева в рамках допустимого уровня, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков.

Резюмируем коротко основные результаты этого параграфа.

Сформулирована модель пассивации слоя пирофорного нанопорошка и проведен ее анализ аналитическими и численными методами. В предположении о лимитирующей роли диффузии окислителя при распространении волны пассивации, получена зависимость температуры в зоне тепловыделения от определяющих параметров. Показано, что для максимальной температуры в слое нанопорошка существует промежуточная асимптотика, когда температура не меняется со временем. Для уменьшения времени пассивации при сохранении разогрева в рамках допустимого уровня предложено проводить пассивацию в две стадии с увеличением концентрации окислителя в газовой фазе. Показано, что реализация заданного теплового режима пассивации с повышением концентрации окислителя возможна только в условиях отвода тепла. Получены аналитические выражения для расчета минимального времени переключения при заданном уровне повышения температуры. Показано, что двухстадийный вариант проведения процесса пассивации позволяет уменьшить время полной пассивации слоя нанопорошка в несколько раз при допустимом уровне разогрева, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков. Численные расчеты подтвердили правильность выводов теоретического анализа, а также показали полное качественное и хорошее количественное совпадение результатов приближенных и численных расчетов.

Рисунки к § 3

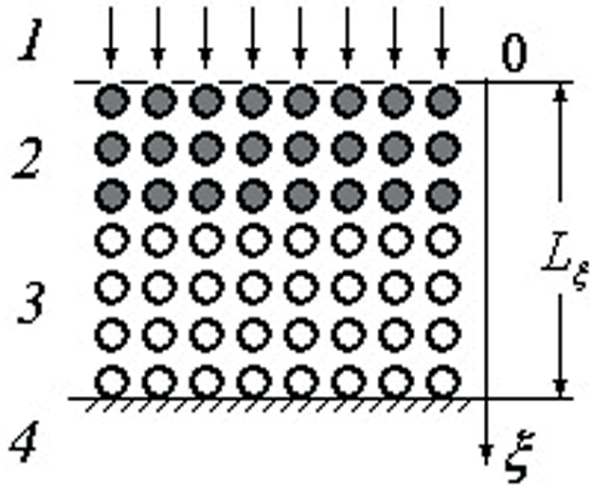


Рис. 3.1. Модель процесса. 1 – газ над слоем порошка, 2 – пассивированный нанопорошок, 3 – исходный нанопорошок, 4 – подложка.

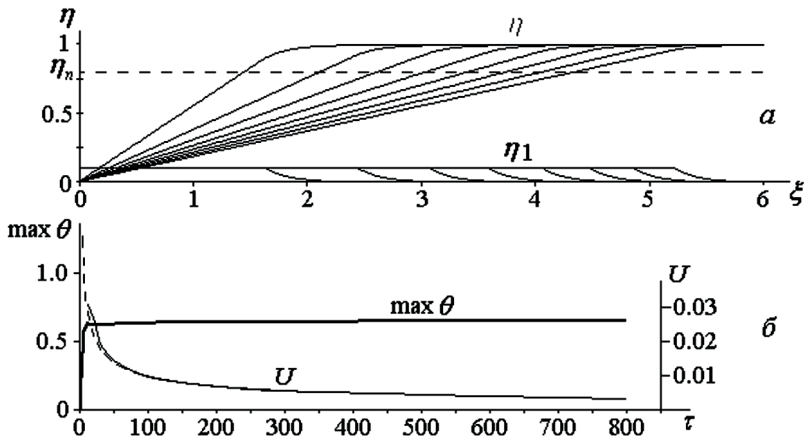


Рис. 3.2. Распределение глубины превращения окислителя η и нанопорошка η_1 по толщине засыпки в последовательные моменты времени (а) и зависимости максимальной температуры $\max \theta$ и скорости фронта пассивации U от времени (б) при $\nu = 0.002$

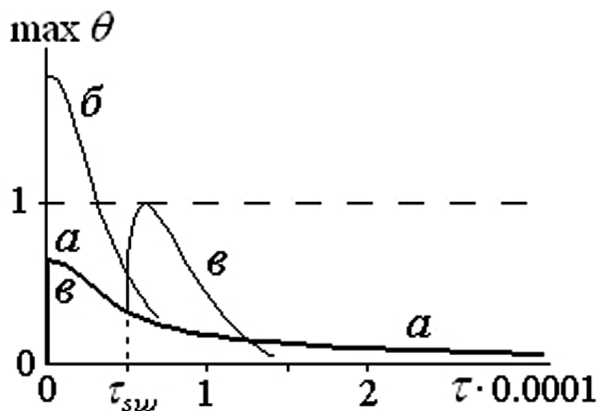


Рис. 3.3. Зависимость максимальной температуры и полного времени пассивации нанопорошка от концентрации окислителя в газе: $a - v = 0.002, \tau_{all} = 105000$; $b - v = 0.024, \tau_{all} = 8340$; $v - v (\tau < 5000) = 0.002, v (\tau < 5000) = 0.024, \tau_{all} = 13140$

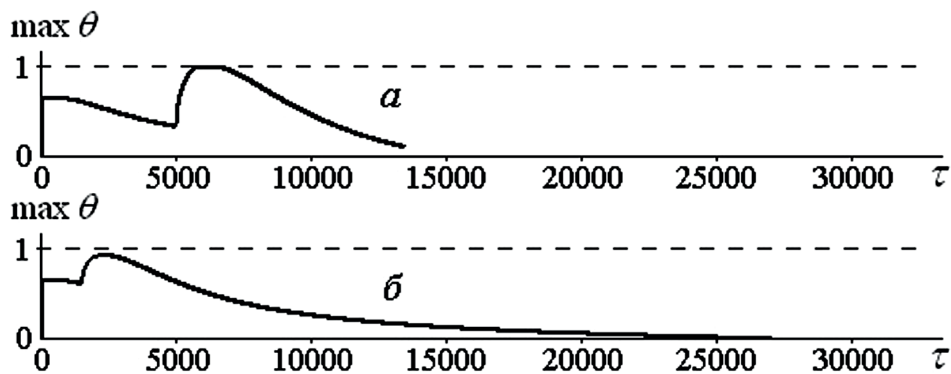


Рис. 3.4. Зависимость максимальной температуры в нанопорошке от времени в процессе двухстадийной пассивации при различной концентрации окислителя во второй стадии (при $\tau < \tau_{sw}$ концентрация окислителя одинакова $v = 0.002$): $a - v_1 = 0.024, \tau_{sw} = 5000, \tau_{all} = 13140$; $b - v_1 = 0.008, \tau_{sw} = 1500, \tau_{all} = 26100$

Экспериментально показано, что при температуре ниже -25°C нанопорошок железа, полученный химико-металлургическим методом, не загорается в сухом воздухе; однако при этой температуре происходит его пассивация кислородом воздуха, в результате чего он не окисляется и не воспламеняется на воздухе при комнатной температуре, что позволяет обеспечить приемлемый уровень безопасности в технологических операциях с нанопорошками при сохранении уникальных свойств последних. Экспериментально установлено, что теоретические подходы классической макроскопической теории теплового взрыва могут быть применимы для описания явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц.

§ 4. Пассивация наночастиц железа при температурах ниже 0 °С в потоке сухого воздуха. Экспериментальное обоснование макрокинетического подхода

В предыдущем параграфе использован макрокинетический подход для описания синтеза нанопорошков. В этом параграфе приводится экспериментальное обоснование применимости такого подхода к макрообъектам, состоящим из наночастиц.

Как упоминалось в предыдущих параграфах главы 4, нанотехнологии включают методы синтеза материалов с размерами структурных единиц порядка десятков нанометров и менее. Переход к наномасштабу, в котором характерные геометрические размеры структурных единиц вещества соизмеримы с характерным масштабом некоторого физического явления, приводит к радикальным изменениям в свойствах вещества. Поскольку с уменьшением размера объекта отношение поверхности к объему увеличивается, то состояние поверхности наноразмерных структур становится все более и более важным для свойств этих структур. При этом возрастает роль квантовых эффектов, которые могут быть использованы в современных функциональных устройствах (например, квантовые точки в оптических приборах [48]).

Нанопорошок железа – один из наиболее широко используемых наноматериалов для обработки грунтовых вод и опасных органических отходов. Несмотря на его высокую перспективность для экологического применения, знания о фундаментальных свойствах нанопорошков железа, особенно об их структуре и поверхностном составе, весьма ограничены [19, 33, 49]. В параграфах 1, 2 главы 4 [43, 44] наноразмерные (20÷100 нм) порошки железа синтезировали восстановлением 1-миллиметрового слоя гидроксида железа (III) в потоке водорода при 400 °С и затем пассивировали в потоке 3 % воздуха в аргоне в течение 6÷60 мин. Было установлено, что полученные таким образом пассивированные нанопорошки железа сохранялись на воздухе без заметного окисления в течение 5 месяцев [43]. Как было показано в [44], зависимость периода задержки воспламенения нанопорошка и количество первичных центров воспламенения от продолжительности пассивации нанопорошков железа смесью воздуха с аргоном можно использовать для контроля степени пассивации. При этом был обнаружен пространственно неоднородный поверхностный режим горения нанопорошков железа, заключавшийся в том, что фронты окисления распространяются по поверхности образца из первичных поверхностных центров горения. Было также показано, что величина периода задержки воспламенения насыпки непассивированных наночастиц Fe заметно увеличивается (от ~ 0.3 с до 4.2 с) при уменьшении температуры образца от 20 °С до 0 °С. Мы предположили, что при достижении определенной температуры ниже 0 °С скорость выделения тепла в реакции наночастиц Fe с O₂ становится меньше, чем скорость отвода тепла в стенку реактора, поэтому наночастицы Fe не должны воспламениться в сухом воздухе при этой температуре. Однако пассивация произойдет,

и в результате наночастицы железа будут стабильны в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

Целью исследования, описанного в настоящем параграфе, являлась проверка гипотезы о возможности пассивации нанопорошков металлов при отрицательных температурах в атмосфере сухого воздуха и разработка на этой основе нового, эффективного метода пассивации, позволяющего обеспечить приемлемый уровень безопасности в технологических операциях с нанопорошками при сохранении уникальных свойств последних. Другой целью было экспериментальное обоснование примененного в § 3 макрокинетического подхода к описанию ансамблей наночастиц.

Нанопорошки железа получали методом химической металлургии (см. §§ 1, 2). Реактор (рис. 4.1) с насыпкой порошка гидроксида железа в кварцевой лодочке толщиной 1 мм помещали в печь и в течение 1 ч. восстанавливали в потоке водорода при 400 °С; затем реактор извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона. Кварцевая лодочка была снабжена 0.3-миллиметровой хромель-алюмелевой термопарой, помещенной в нанопорошок; термопара не касалась стенок лодочки. Затем реактор помещали во внешнюю ванну криостата НААКЕ-Q (Германия) (рис. 4.1) и охлаждали до $0 \div -35$ °С в потоке аргона с использованием этилового спирта в качестве хладоагента. После достижения необходимой температуры поток аргона заменяли потоком сухого охлажденного воздуха. Сухой охлажденный воздух получали пропусканием атмосферного воздуха через колонку, наполненную твердой щелочью (KOH) и трубчатую спираль, помещенную во внутреннюю ванну криостата (рис. 4.1). Разогрев, регистрируемый термопарой после замены потоков, служил индикатором начала реакции окисления. Период задержки воспламенения оценивали как интервал времени между заменой потоков и максимальным разогревом (при наличии резкого роста температуры, см. рис 4.2 а). Для регистрации воспламенения и горения нанопорошка железа использовали также цветную скоростную видеокамеру Casio Exilim F1 PRO (60 кадров в секунду). Если воспламенение происходило, поверхность засыпки меняла свой вид (интервал начальных температур $0 \div -14$ °С). Если внешний вид засыпки не менялся в течение 30 мин. (интервал начальных температур $-25 \div -35$ °С), воздушный поток заменяли потоком аргона, и реактор нагревали до комнатной температуры. Затем кварцевую лодочку с пассивированным нанопорошком железа извлекали из реактора.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре Diffray-401 (Россия) с координатно-чувствительным детектором. Съемку проводили при комнатной температуре с использованием Cr-K_α излучения. Время экспозиции на каждом интервале составляло 300 с. Микроструктуру исходных порошков и конденсированных продуктов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus, снабженного приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments, позволяющим исследовать форму и размер частиц с разрешением до 2 нм.

Зависимости разогрева нанопорошка от времени, регистрируемого термодпарой, совместно с кадрами видеосъемки при начальных температурах -35°C (квадраты), -25°C (пустые кружки) и -14°C (кружки) представлены на рис. 4.2 а. Текущее время соответствует координате середины кадра на оси абсцисс. Нулевое время соответствует моменту замены потока аргона на пассивирующий поток сухого воздуха. Как видно из Рисунка, максимальный разогрев при начальной температуре -14°C составляет 140° , в этом случае внешний вид образца заметно изменяется. Максимальный разогрев при начальной температуре -35°C составляет $\sim 20^{\circ}\text{C}$, а при $-25^{\circ}\text{C} \sim 23^{\circ}\text{C}$, в этих случаях внешний вид образцов не изменяется вообще. Сравнительно небольшой разогрев при начальной температуре -25°C и -35°C происходит из-за выделения тепла в реакциях окисления металлического железа, приводящих к образованию тонкой защитной оксидной пленки на поверхности наночастиц. Из анализа термограмм, изображенных на рис. 4.2 а, в можно сделать вывод, что при начальной температуре образцов меньшей или равной -25°C не достигаются критические условия теплового самовоспламенения [50], поэтому воспламенение не происходит. Следует отметить, что разогрев при начальной температуре 20°C достигает 300°C , при этом осуществляется поверхностный режим горения нанопорошка железа [44]. Таким образом, чем меньше начальная температура, тем меньше разогрев; кроме того, при низкой (-14°C) начальной температуре поверхностный режим горения отсутствует (рис. 4.2). Как видно из рис. 4.2 а, в этом случае наблюдается возникновение и протекание реакции окисления без выраженного фронта химического превращения одновременно по всей поверхности образца. Это означает, что режимы горения при комнатной температуре и температуре -14°C качественно отличаются.

Для экспериментов с воспламенением нанопорошка (интервал начальных температур $20 \div -14^{\circ}\text{C}$) в соответствии с теорией теплового воспламенения [50–52] была построена зависимость логарифма времени задержки воспламенения нанопорошка от обратной температуры (рис. 4.2 б). Как видно из рисунка, эта зависимость представляет собой практически прямую линию в интервале $20^{\circ}\text{C} \div -14^{\circ}\text{C}$. Это позволило вычислить значение эффективной энергии активации воспламенения, которое составило ~ 7500 кал/моль, т.е. реакция окисления нанопорошка железа в этом температурном интервале слабо активирована. Такая низкая энергия активации характерна для поверхностных процессов [51]. Ниже -25°C воспламенение не наблюдается вообще.

Для экспериментов с воспламенением нанопорошка (интервал начальных температур $20 \div -14^{\circ}\text{C}$) рентгенофазовый анализ показал, что образцы после сгорания содержат оксиды железа (рис. 4.3 а, б), а также заметное количество металлического железа. При этом образец нанопорошка, пассивированного в сухом воздухе в течение 30 мин. при -35°C , содержит только металлическое железо (рис. 4.3 в). Следует отметить также, что содержание оксидов в образце после сгорания заметно уменьшается с уменьшением начальной температуры (рис. 4.3 а, б). Поскольку рентгенофазовый анализ для образца при -35°C , обнаруживает только железо, а оксиды железа не обна-

ружены вообще, то, учитывая результаты работы [44], оксидный слой является довольно тонким.

Если полагать, что время завершения пассивации соответствует остыванию образца до начальной температуры, то, как видно из рис. 4.2 а, процесс пассивации при температурах менее -25°C заканчивается через $4\div 5$ мин. после начала подачи воздуха. Для проверки этой гипотезы поток воздуха заменяли через 5 мин. потоком аргона, а затем реактор нагревали до комнатной температуры. После нагрева до комнатной температуры кварцевую лодочку с пассивированным нанопорошком железа извлекали из реактора. Рентгенофазовый анализ образца, пассивированного в сухом воздухе при -35°C в течение 5 мин. (до полного остывания), так же, как и при времени пассивации 30 мин., показал присутствие в образце только железа, что свидетельствовало о завершении пассивации.

На рис. 4.4 представлены фотографии образцов пассивированных нанопорошков, полученных при 20°C (в потоке аргона, содержащего 3 % воздуха, слева) и -35°C (в потоке воздуха, справа), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как видно из рис. 4.4, пассивация при более низкой температуре предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц железа, поэтому размер наночастиц, пассивированных при -35°C , меньше, чем для пассивированных при 20°C (размер частиц $35\div 85$ нм. [44]).

Кратко суммируем полученные результаты:

Предложена и впервые экспериментально осуществлена пассивация нанопорошка железа в потоке сухого воздуха при начальной температуре нанопорошка ниже -25°C . Экспериментально показано, что при начальной температуре нанопорошка ниже -25°C нанопорошок железа не загорается в сухом воздухе; однако пассивация при этом происходит, что обеспечивает стабильность состава наночастиц при комнатной температуре на воздухе. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы нанопорошка, пассивированного в сухом воздухе при -35°C , содержат только металлическое железо. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что пассивация при отрицательных температурах предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц железа, поэтому размер наночастиц после пассивации при -35°C меньше, чем пассивированных при 20°C . Эксперименты показали, что чем меньше начальная температура, тем меньше разогрев; кроме того, при низкой начальной температуре фронтальный режим превращения отсутствует. Разогрев нанопорошка при начальной температуре выше -25°C обусловлен тепловыделением в реакции окисления железа, приводящей к возникновению тонкой защитной оксидной пленки на поверхности наночастиц. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что для засыпок из нанопорошка железа существуют критические условия теплового воспламенения, связанные с изменением соотношения между тепловыделением и теплоотводом. Следовательно, теоретические подходы классической макроскопической теории теплового взрыва могут быть применимы для описания явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц.

Подписи к рисункам § 4

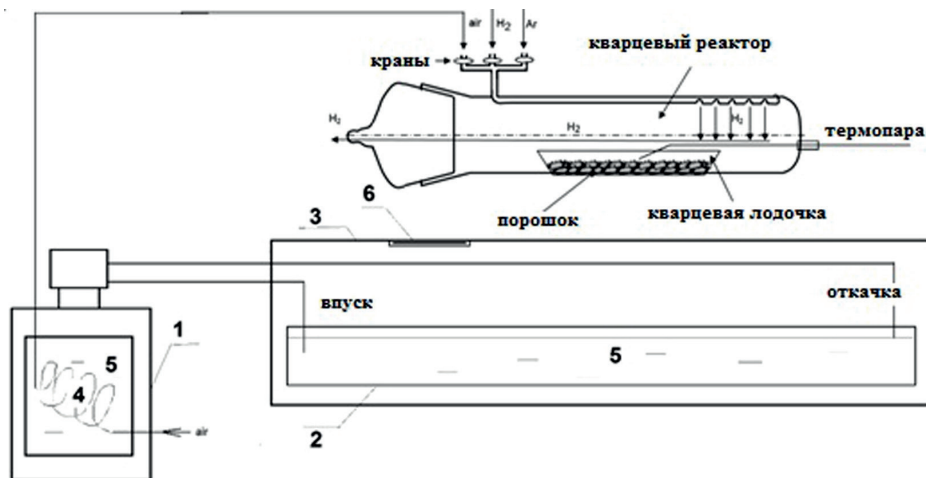


Рис. 4.1. Блок-схема экспериментальной установки, 1 – криостат НААКЕ-Q, 2 – внешняя ванна охлаждения, 3 – теплоизоляционное покрытие, 4 – спираль для осушки воздуха, 5 – этиловый спирт, 6 – отверстие для киносъемки.

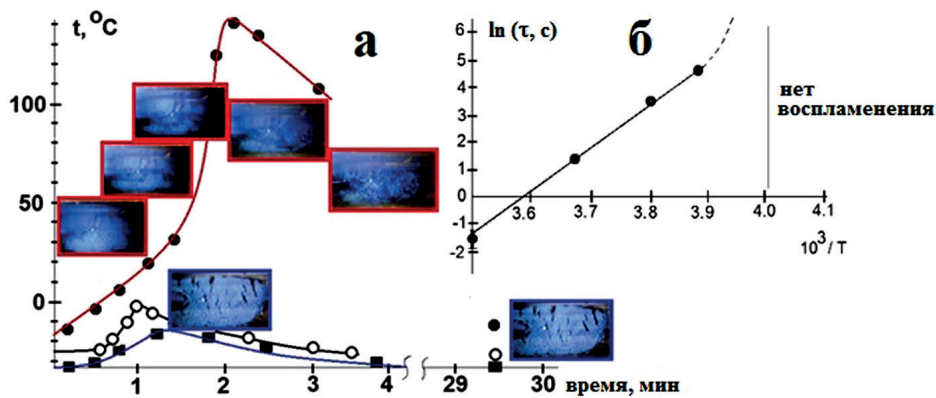


Рис. 4.2. а) Зависимости разогрева, регистрируемого термопарой в течение низкотемпературной пассивации, совместно с кадрами видеосъемки при начальных температурах -35°C (квадраты), -25°C (белые кружки) и -14°C (черные кружки). Текущее время соответствует координате середины кадра на оси абсцисс. 60 кадров/с. Нулевое время соответствует моменту замены потока аргона потоком сухого воздуха.

б) Зависимость логарифма времени задержки воспламенения нанопорошка железа от обратной температуры в интервале температур $20^\circ\text{C} \div -14^\circ\text{C}$.

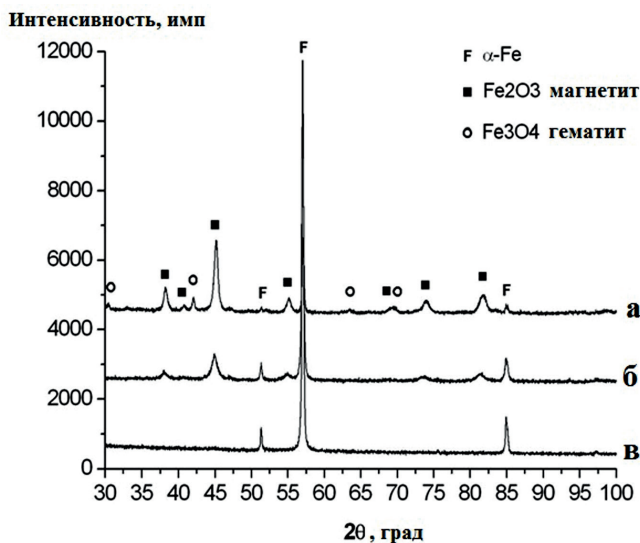


Рис. 4.3. Рентгенофазовый анализ а) продуктов окисления непассивированного нанопорошка железа на воздухе после завершения поверхностной реакции при начальной температуре 20 °С. б) Рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия с сухим воздухом непассивированного нанопорошка железа при начальной температуре –14 °С и последующего нагревания до комнатной температуры. в) Рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия с сухим воздухом непассивированного нанопорошка железа в течение 30 мин. при начальной температуре –35 °С и последующего нагревания до комнатной температуры.

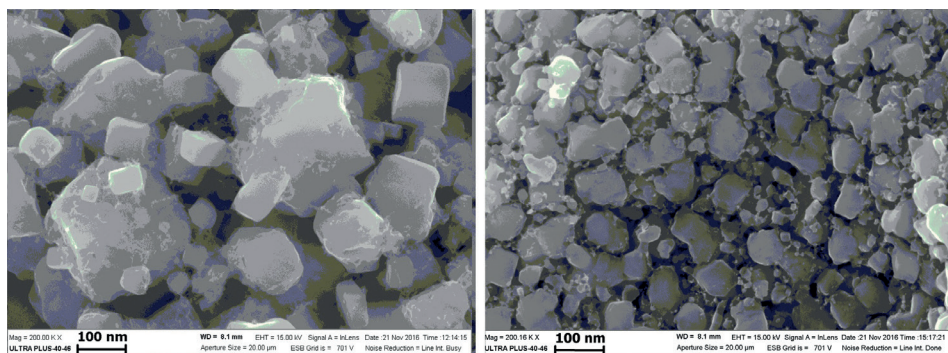


Рис. 4.4. Фотографии образцов нанопорошков железа, пассивированных при 20 °С в течение 10 мин. в потоке аргона, содержащего 3% воздуха (слева) и при –35 °С в течение 5 мин. в потоке сухого воздуха (справа).

В следующем параграфе пирофорные нанопорошки никеля синтезированы разложением слоев формиата никеля 1÷3-миллиметровой толщины в восстановительной среде (поток водорода) при 209 °С и затем пассивированы в потоке 0.6% O₂ + Ag в течение 2÷10 мин. Установлено, что время окончания пассивации совпадает со временем начала остывания образца во время пассивации.

§ 5. Особенности горения и пассивации наночастиц никеля

За прошлые два десятилетия значительное внимание уделялось синтезу металлических наночастиц из-за их необычных свойств и возможного применения в качестве оптических, электронных, каталитических и магнитных материалов [53]. Наночастицы металлов Ni, Co и Fe вызывают интерес из-за их магнитных свойств и экологических приложений. Для металлов физические и химические свойства сильно зависят от размера и формы частиц [53–62]. В последние несколько лет наночастицы никеля синтезируют в различных формах как нанотрубки, нанопроволоку, полые сферы, наноплоскости, нанопризмы и шестиугольные хлопья [53, 54]. Магнитные наночастицы широко используются в аккумуляторах [55], оптоэлектронике [56], химическом катализе [57], проводящих красках [54], магнитных носителях [58], разработке лекарственных средств [59] и магнитной гипертермии [60]. Наночастицы никеля широко применяются при изготовлении постоянных магнитов, магнитных жидкостей, магнитных носителей записи, в области использования солнечной энергии, электродов топливных элементов, катализаторов и т. д., поэтому их синтез привлекает значительное внимание.

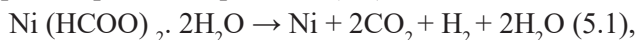
Были разработаны методы синтеза частиц с контролируемым размером и формой. Эти методы включают фотолитическое восстановление [61], радиолитическое восстановление, сонохимический метод, микроэмульсионный метод [54]. До сих пор работы по получению наночастиц никеля обычно выполнялись в органических средах, чтобы избежать образования оксида или гидроксида никеля, как это происходит в газе. Оксиды могут быть восстановлены в потоке водорода, но для этого требуется больше 24 часов при сравнительно низких температурах согласно [62]. При более высоких температурах быстрая коагуляция приводит к нежелательному росту частиц [54, 62].

Наночастицы никеля пирофорны [63]. Чтобы обеспечить последующую обработку нанопорошков в атмосферном воздухе, они должны быть или сохранены под инертной жидкостью, или защищены методом пассивации. Пассивация представляет собой получение защитной тонкой оксидной или нитридной пленки [40] на поверхности наночастиц, которая предотвращает окисление при извлечении металлических порошков из реакторов и обеспечивает сохранение их уникальных свойств.

Целью исследования, описанного в данном параграфе, является синтез наночастиц никеля с помощью одной из модификаций метода химической металлургии и установление условий пассивации для предотвращения окисления этих частиц. В этом параграфе получен также ряд характеристик синтезированных нанопорошков никеля.

Нанопорошки никеля получали следующим образом. Основные стадии синтеза нанопорошков Ni – синтез формиата никеля в реакции между сульфатом никеля и формиатом натрия [64] или в прямой реакции основного карбоната никеля [65] или гидроксида никеля с муравьиной кислотой (последний метод использован в настоящей работе). Синтез гидроксида никеля осуществляли при щелочной обработке сульфата никеля, осаждения и суш-

ки гидроксида. Формиат никеля обычно существует в виде дигидрата. При нагревании он сначала теряет воду приблизительно при 140 °С и затем начинает разлагаться при 210 °С, при этом возникает порошок металлического никеля с выделением углекислого газа, водорода и воды [66]. Основная реакция выражается уравнением 5.1; часть формиата никеля может диспропорционировать по реакции (5.2) [67]:



Реактор (рис. 1.1 [43]), содержащий образцы порошка формиата Ni толщиной 1, 2 и 3 мм в кварцевой лодочке, выдерживали в печи в течение 70 мин. при 209 °С в потоке водорода, чтобы предотвратить образование NiO; затем охлаждали до 20 °С в потоке аргона. В ряде опытов реактор вместе с лодочкой охлаждали льдом до 0°С. Кварцевая лодочка была оборудована хромель – алюмелевой термопарой (0.2 мм), помещенной в порошок; термопара не касалась стенок лодочки. В нескольких экспериментах исследовали коммерческие наночастицы никеля, полученные посредством электрического взрыва проволоки. Средний размер этих наночастиц составлял 60 нм.

Для пассивации нанопорошка Ni, которую выполняли в том же самом реакторе, добавляли 3% воздуха к потоку аргона при 20°С. Время пассивации изменяли от 2 до 10 мин.. Разогрев термопары после добавления воздуха указывал на начало процесса пассивации [43]. После заданного времени пассивации кварцевую лодочку с нанопорошком Ni извлекали из реактора и устанавливали на столик для скоростной съемки. Процесс извлечения лодочки и размещения ее на столике занимал около 5 с. Цветная скоростная видеокамера Casio Exilim F1 Pro (HD 60 кадров в секунду) использовалась для изучения режимов горения нанопорошка Ni и контроля степени пассивации нанопорошка. Инфракрасная камера (тепловизор) Flir 60 (60 кадров/с, 320x240 pix, интервал чувствительности 8–14 мкм) использовалась для определения динамики изменения температуры образца при горении.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на диффрактометре ДРОН 3М (Россия) с координатно-чувствительным детектором. Были определены также величины ОКР, которые обычно приравниваются к среднему размеру кристаллитов. Размер ОКР обычно на 10–15% меньше, чем размер мелких частиц (зерен), определенный с использованием электронной микроскопии. ОКР соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы. Эта методика применима к объектам с размером структурных составляющих 50–150 нм, близких к сферической форме и не имеющих микронапряжений, поэтому размер частиц, определенный этим методом, занижен. Измерение величины удельной поверхности проводилось на анализаторе удельной поверхности и размера пор Sorbi-M методом полимолекулярной адсорбции БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

Результаты скоростной съемки горения 2-миллиметрового слоя нанопорошка Ni без пассивации представлены на рис. 5.1 а. Как видно из рис. 5.1, волны реакции распространяются пространственно неоднородно («fingers» [68]). Частично пассивированные образцы горят также в подобном режи-

ме. Можно также зажечь полностью пассивированный порошок нагретой проволокой (рис. 5.1 б). На рисунке представлено неоднородное распространение волны горения, инициированной нагретой проволокой в нанопорошке никеля (3-миллиметровая толщина слоя) на воздухе. Было установлено, что образцы Ni сгорают полностью. Такой режим горения отличается от режима неполного поверхностного сгорания нанопорошка железа с явно выраженным фронтом горения [43], см. § 1. Следует отметить, что образец 3-миллиметровой толщины никогда не загорается спонтанно, что может быть связано с потерями тепла в объемную часть нанопорошка. Образец 1-миллиметровой толщины загорается спонтанно, только если он ранее не подвергался пассивации. Возникновение критических условий по толщине порошка требует дальнейшего изучения. В дальнейших исследованиях были использованы образцы толщиной 2 мм. т.к. для них характерны эффекты спонтанного воспламенения и неоднородного горения.

Известно, что режимы медленного горения твердого топлива могут быть локально неоднородными («fingers»), которые возникают вследствие дестабилизирующего эффекта, вызванного переносом реагентов [68, 69]. При анализе возникновения локальных нестабильностей фронта горения такой сценарий был исследован в работе [68]. Там рассмотрена роль скорости потока кислорода при возникновении таких режимов [70]. В наших экспериментах, представленных на рис. 5.1, 5.2, локальные неоднородности возникают в отсутствие потока окислителя, т.е. природа нестабильности фронта сгорания не может быть связана с потоком газа. Как видно из экспериментов, представленных на рис. 5.1, 5.2, распространение локальных очагов реакции в отсутствие потока газа хаотично ввиду отсутствия направления, которое определяется наличием потока окислителя. Действительно, в наших условиях поверхность порошка равнодоступна и направленный поток газа вдоль поверхности отсутствует, поэтому необходимо выявление движущей силы, которая обеспечивает локальные («fingers» [68]) неоднородности распространения волн реакции. Существование первичных локальных центров реакции свидетельствует о различной химической активности различных участков поверхности нанопорошка Ni (рис. 5.1, 5.2), так же, как и в случае нанопорошка Fe [43]; Это неоднородное распределение химической активности нанопорошка может служить движущей силой локального распространения волн реакции. С другой стороны, толщина реагирующего слоя определяется скоростью диффузии кислорода через поры вглубь образца. Поэтому размер и распределение этих (нано-) пор [71] являются одними из определяющих параметров в процессе распространения волн реакции. Так или иначе природа неоднородной волны горения в отсутствие внешних потоков требует дальнейших исследований [43], см. также § 1.

Следует отметить, что эксперименты с наночастицами Ni, полученными электрическим взрывом, также приводят к распространению локальных волн горения, хотя указанные частицы не воспламеняются спонтанно. Воспламенение этого порошка инициировали внешним источником (рис. 5.1 с). Из рисунка видно, что инициированный фронт горения распространяется неоднородно в «finger-like» режиме.

На рис. 5.2 представлено исследование горения нанопорошка Ni в воздухе с помощью тепловизора. Бóльший крест указывает на температуру в точке; меньший крест с красной меткой автоматически указывает на максимальную температуру в выделенном прямоугольнике. На рис. 5.2 а представлено одновременное горение двух образцов 2-миллиметровой толщины непассивированного нанопорошка Ni на воздухе. Как видно, результаты воспроизводимы: времена появления первого очага практически совпадают. На рис. 5.2 б показано инициированное нагретой проволочкой горение пассивированного нанопорошка Ni на воздухе (2-миллиметровая толщина образца, 5 мин. пассивации). Приведенные кадры демонстрируют неоднородный режим горения нанопорошка Ni. Видно, что максимальная температура на «кончике» неоднородности непассивированного образца превышает 670°C. При этом максимальная температура горения пассивированного образца меньше и не превышает 651°C, что указывает на изменение условий тепловыделения в связи с образованием защитной оксидной пленки на частицах нанопорошка.

Как видно из рис. 5.3, максимальный разогрев в течение пассивации смесью 3% воздуха с аргоном составляет около 5°C. Процесс пассивации заканчивается приблизительно через 5 мин. после начала подачи смеси воздуха с аргоном, если мы определим момент завершения пассивации как начало остывания образца (показано жирной вертикальной линией). Образцы Ni (2-миллиметровой толщины) после извлечения из реактора сгорают полностью, если время пассивации составляет меньше чем 5 мин. Пассивированные больше 5 мин. образцы стабильны в течение нескольких недель, но могут быть зажжены в любой момент температурным источником.

Непассивированный образец 2-миллиметровой толщины, охлажденный до 0°C, после извлечения из реактора не изменяет вид. Воспламенение этого образца можно инициировать нагретым источником. На рис. 5.4 показана зависимость максимальной температуры образца от времени, измеренной с использованием тепловизора. Как видно из рисунка, максимальная температура образца достигает 160°C во время пассивации на воздухе после извлечения образца. Видно, что в момент времени 10 сек. в образце существует несколько потенциальных очагов горения (яркие пятна), которые затем исчезают, что свидетельствует о различной химической активности различных участков нанопорошка Ni. Разогрев при начальной температуре 0 °C происходит из-за выделения тепла в реакциях окисления металлического никеля, приводящих к образованию тонкой защитной оксидной пленки на поверхности наночастиц. Можно сделать вывод, что при начальной температуре образцов меньшей или равной 0 °C критические условия теплового самовоспламенения не достигаются: в некоторый момент времени скорость тепловыделения становится меньше, чем скорость теплоотвода, поэтому воспламенение не происходит [52].

Методом рентгенофазового анализа в образцах толщиной 1, 2 и 3 мм, пассивированных в течение 5 мин., обнаружен только никель (рис. 7.5 а). Было установлено, что средний размер ОКР для различных толщин образцов, пассивированных в течение 5 мин., составляет 50–70 нм. На рис. 5 б приведены фотографии нанопорошка никеля, пассивированного при 20°C

в течение 10 мин, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Как видно из рисунка, диаметр наночастиц никеля находится в интервале $50 \div 110$ нм.

Величины удельной поверхности, определенные методом БЭТ, составили as 5.2 ± 0.3 , $5,7 \pm 0.1$ и 7.6 ± 0.3 м²/г для образцов пассивированных никелевых наночастиц толщиной 1, 2, 3 мм. Таким образом, изменяя толщину засыпки, можно влиять на величину удельной поверхности (размер наночастиц). Оценка сверху (частицы считаются сферическими) по формуле $d = 6/(\rho s)$, если среднее значение $s = 6.2$ м²/г дает значение диаметра частицы $d = 110$ нм (ρ – плотность никеля). Это означает, что величина среднего диаметра частицы находится между заниженной (50 нм) и завышенной величинами (110 нм), в согласии с результатами, полученными методом сканирующей электронной микроскопии.

Резюмируем результаты, полученные в § 5.

Предложен эффективный метод стабилизации наночастиц Ni, синтезируемых на основе метода химической металлургии при пассивации в потоке аргона + 3% сухого воздуха в течение $3 \div 10$ мин. или без пассивации ниже 0°C. Впервые обнаружен неоднородный режим горения нанопорошков Ni в отсутствие направленных вдоль поверхности внешних потоков. Экспериментально установлено, что время окончания пассивации совпадает со временем начала остывания образца во время пассивации.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы нанопорошка Ni 2-миллиметровой толщиной, пассивированные в потоке 3% воздуха + аргон для времен, больших, чем 5 мин., содержат только металлический Ni. Было показано, что наночастицы образуют кристаллиты с размером $\sim 50 \div 110$ нм. Средняя удельная площадь поверхности пассивированных наночастиц Ni, определенных методом БЭТ зависит от толщины образцов и меняется в пределах $5.2 \div 7.6$ м²/г.

Рисунки к § 5

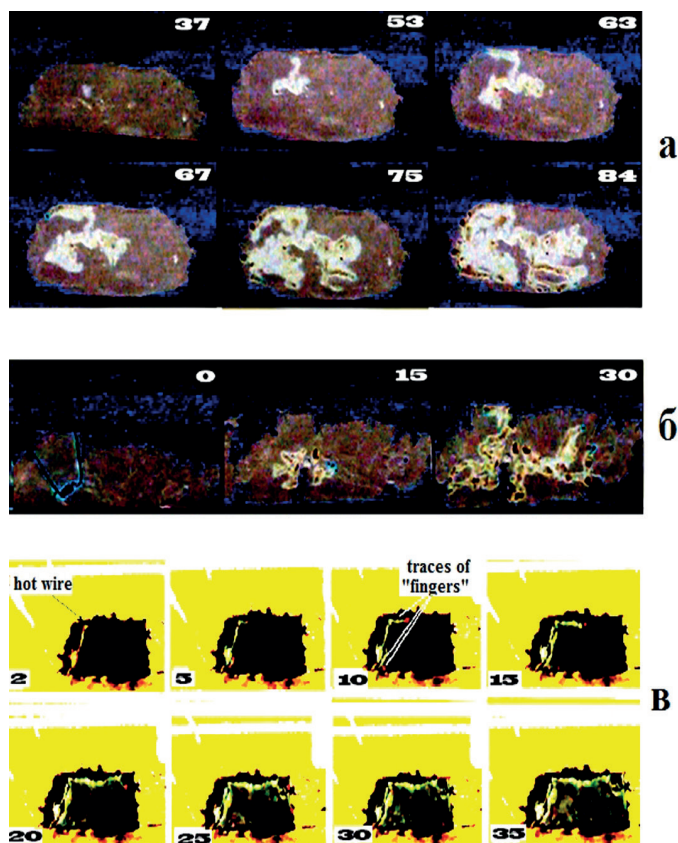


Рис. 5.1. Поведение а) нанопорошка Ni в воздухе (2-миллиметровая толщина) без пассивации; б) инициирование горения нанопорошка Ni в воздухе нагретой проволокой. (3-миллиметровая толщина слоя) без пассивации; в) инициирование нагретой проволокой горения коммерческого нанопорошка Ni, полученного электровзрывом. Слой 1-миллиметровой толщиной. Начальная температура 20 °С. 60 кадров в секунду. Число соответствует номеру кадра с момента установки лодочки с нанопорошком на предметный столик. Цвета инвертированы.

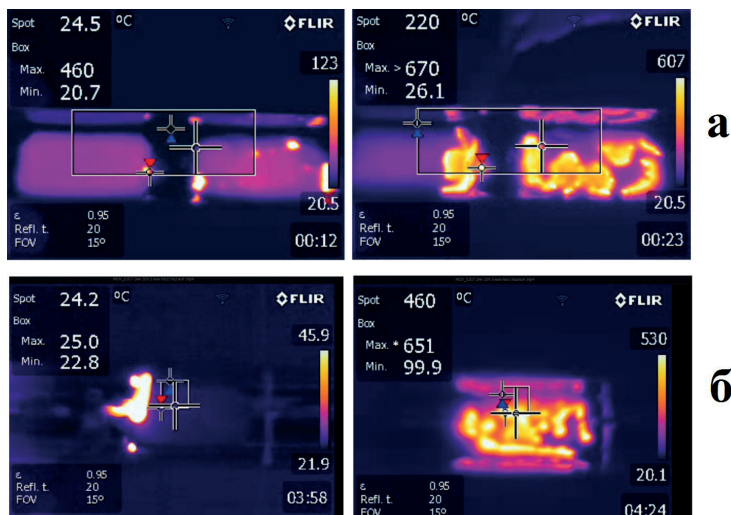


Рис. 5.2. Тепловизионное исследование горения нанопорошка Ni в воздухе. 20 °C без пассивации. 60 кадров в секунду. Бóльший крест указывает на температуру в выбранной точке, меньший крест с красной меткой автоматически указывает на максимальную температуру в выделенном прямоугольнике.

а) Горение нанопорошка Ni в воздухе (два образца 2-миллиметровой толщины). Внизу справа указано время в секундах после извлечения лодочки с нанопорошком из реактора.

б) Иницирование поверхностного горения нанопорошка Ni в воздухе нагретой проволочкой (2-миллиметровая толщина слоя, 5 мин. пассивации).

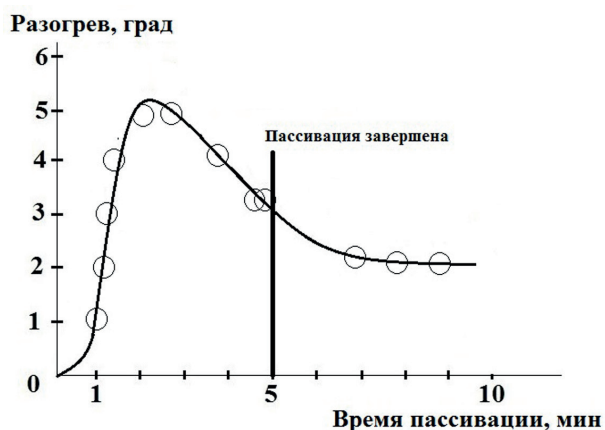


Рис. 5.3. Зависимость разогрева в процессе пассивации от времени (2-миллиметровая толщина образца); $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Вертикальная линия указывает на время завершения пассивации.

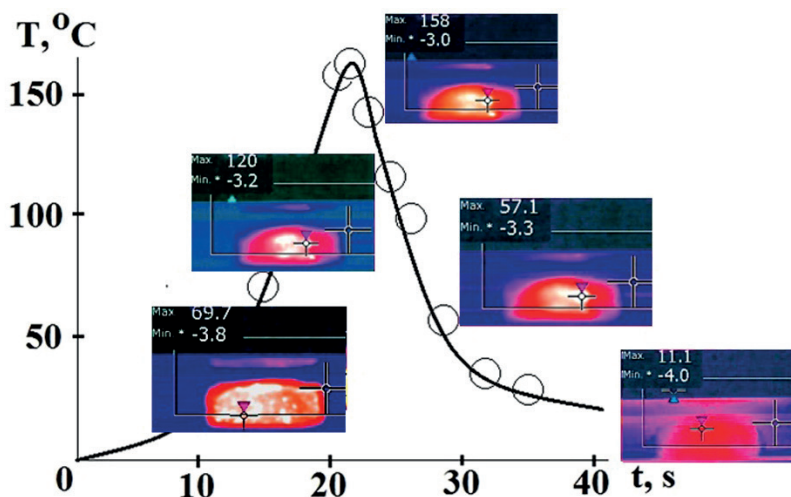


Рис. 5.4. Зависимость от времени максимального разогрева на воздухе непассивированного образца толщиной 2 мм после извлечения из реактора. Начальная температура равна 0°C. Измерения проводились тепловизором. Нулевое время соответствует моменту извлечения лодочки из реактора. Представлены соответствующие кадры инфракрасной съемки. Время съемки кадра соответствует координате его середины на оси абсцисс.

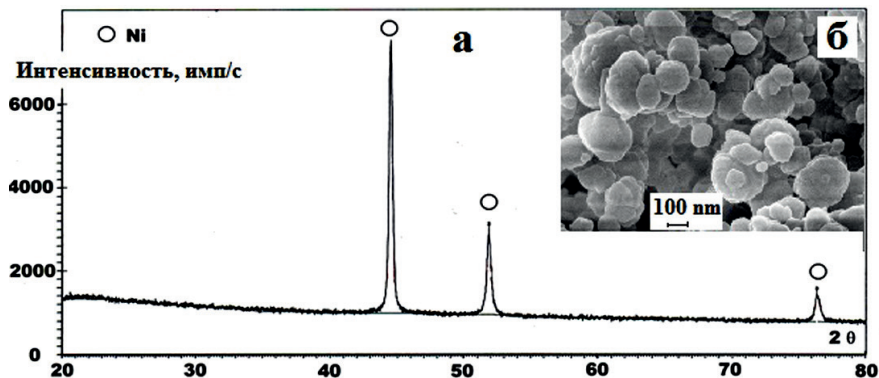


Рис. 5.5. а) результаты рентгенофазового анализа пассивированного никелевого нанопорошка (5 мин. в потоке аргона, содержащем 0.6% кислорода), находившегося в сосуде с притертой пробкой в течение двух недель. Данные для образцов различной толщины образцов (1, 2, 3 мм) совпадают.

б) микрофотография нанопорошка Ni, пассивированного при 20°C в течение 10 мин. в потоке 0.6% O₂ + Ar.

В следующем параграфе экспериментально показано, что при температуре ниже -3°C наночастицы Ni не загораются в сухом воздухе; однако пассивация воздухом происходит; это стабилизирует частицы при комнатной температуре. Установлено, что в случае никелевых нанопорошков, так же, как и в случае железных, макрокинетический подход применим для анализа закономерностей воспламенения и горения массивов, состоящих из наночастиц.

§ 6. Пассивация наночастиц никеля при температурах ниже 0°C.

Дополнительное обоснование макрокинетического подхода

В последние годы значительное внимание уделялось синтезу наночастиц никеля с узким распределением по размерам из-за их уникальных свойств и возможного применения во множестве областей, включая электронику [72], магнетизм [73], энергетические технологии [74] и биомедицину [75]. По сравнению с благородными металлами наночастицы никеля намного менее изучены в области гетерогенного катализа, хотя они нашли конкретное применение при получении углеродных нанотрубок [76], а также во множестве органических реакций [77]. Синтез нульвалентных наночастиц никеля не тривиален, так как они легко подвергаются окислению, что лишает их каталитических свойств [78]. Наночастицы никеля обычно синтезируют химическим восстановлением солей никеля (II), полиольным синтезом [79], восстановлением гидразином [80] или борогидридом натрия [81]. В целом во всех этих методиках необходимо присутствие добавки некоторого защитного агента, чтобы предотвратить окисление и агломерацию частиц.

Поэтому, несмотря на высокий потенциал наночастиц никеля для различных приложений, знания о фундаментальных свойствах нанопорошков никеля ограничены. Известно, что нанопорошки металлов, в частности, нанопорошки никеля, пирофорны. Они самовозгораются на воздухе из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности. Чтобы сделать безопасной последующую обработку нанопорошков в продукты, порошки пассивируют. Пассивация означает создание защитной тонкой оксидной пленки на поверхности наночастиц, которая предотвращает их воспламенение.

В предыдущем параграфе (см. также [82]) был предложен эффективный метод стабилизации наночастиц Ni, синтезируемых с помощью одной из модификаций метода химической металлургии при пассивации в потоке аргона + 3% сухого воздуха в течение 3÷10 мин. Обнаружен неоднородный («finger-like») режим горения нанопорошков Ni в отсутствие внешних потоков окислителя, направленного вдоль поверхности. Экспериментально установлено, что время окончания пассивации совпадает со временем начала остывания образца во время пассивации. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы нанопорошка Ni толщиной 2 мм, пассивированного в потоке 0.6% O₂ в аргоне в течение более 5 мин., содержат только металлический Ni. Было показано, что наночастицы формируют кристаллиты размером ~ 50÷110 нанометров. Величина средней удельной поверхности пассивированных наночастиц Ni, определенной методом БЭТ, составляет ~ 5.2÷7.6 м²/г.

Цель работы непосредственно связана обнаруженным нами ранее фактом, что при определенной температуре ниже 0°C наночастицы железа не воспламеняются в сухом воздухе [83]; однако пассивация на воздухе происходит, что и обеспечивает стабильность наночастиц при комнатной температуре. Мы обнаружили, что содержание оксида в железном нанопо-

рошковом образце после сгорания и максимальный разогрев уменьшаются с уменьшением начальной температуры, и показали, что образец наночастиц железа, пассивированных в сухом воздухе при -35°C , содержит только железо. Было установлено [83], что пассивация при температурах ниже 0°C предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц Fe, поэтому размер наночастиц после пассивации при -35°C меньше, чем при 20°C . *Показано, что понятия классической макроскопической теории теплового взрыва применимы к нанообъектам.*

Основная цель этой работы – приложение идей, развитых в § 4 [83], к наночастицам Ni для разработки метода пассивации, позволяющего обеспечить приемлемый уровень безопасности при обработке нанопорошков Ni и сохранении их уникальных свойств. Метод основан на пассивации наночастиц Ni при температурах ниже 0°C ; исследованы некоторые свойства пассивированных наночастиц.

Нанопорошки никеля получали следующим образом. Основные стадии синтеза нанопорошков – синтез формиата Ni в реакции между гидроксидом никеля и муравьиной кислотой [82]. Синтез гидроксида никеля осуществляли посредством щелочной обработки сульфата никеля, осаждения осадка и сушки гидроксида. Формиат Ni начинает разлагаться при $\sim 210^{\circ}\text{C}$, в результате получается порошок никеля с выделением газовой смеси, состоящей в основном из углекислого газа, водорода и воды [66].

Реактор (описанный в §4, рис. 4.1, [83]) с образцами порошка формиата Ni 1, 2 и 3 мм толщиной, помещенными в кварцевую лодочку, обрабатывали в печи в течение 70 мин. при 209°C в потоке водорода, чтобы предотвратить образование NiO (см. подробнее § 8). Затем реактор охлаждали до 20°C в потоке аргона. Специальными опытами было показано, что разложение формиата Ni при тех же условиях в потоке Ar не приводит к формированию пиррофорного порошка (см. ниже § 8).

В кварцевой лодочке находилась термопара хромель + алюмель диаметром 0.2 мм, помещенная в порошок; термопара не касалась стенок лодочки. Затем реактор помещали во внешнюю ванну криостата HAAKE-Q (Германия), и охлаждали до $0 \div -10^{\circ}\text{C}$ в потоке аргона. В качестве охлаждающего агента использовали этиловый спирт. После достижения необходимой температуры поток Ar заменяли на сухой воздух. Для получения сухого воздуха его пропускали через 0.6 м колонку, заполненную твердой щелочью (KOH), и затем через спираль из гибкой трубки, помещенную в охлажденную ванну криостата [83]. Нагрев термопары после замены потоков указывал на начало реакции окисления порошка никеля. Для контроля изменения температуры образца во время пассивации и воспламенения использовали инфракрасную камеру Flir 60 (60 кадров/с, разрешение 320x240 pix, интервал чувствительности 8–14 μm).

Время задержки зажигания оценивали как время между заменой потоков и моментом максимального локального разогрева (рис. 6.1, 6.2). Если локальное воспламенение происходило, то наблюдались неоднородные («finger-like») волны распространения реакции из первичных центров воспламенения (начальная температура больше, чем 2°C , рис. 6.1 а). Если воспламенение отсутствовало в течение 10 мин., поток воздуха заменяли

потоком аргона, и реактор нагревали до комнатной температуры. Тогда кварцевую лодочку с пассивированным нанопорошком никеля извлекали из реактора.

Фазовый состав образцов изучали на рентгеновском дифрактометре Diffray-401 (Россия) с координатно-чувствительным датчиком. Оже спектры получали с использованием спектрометра JEOL JAMP-9500F с разрешением в SEI режиме (изображение во вторичных электронах) 3 нм (при 25 кВ, 10 Па). Диаметр электронного зонда составлял 8 нм (при 25 кВ, 1 Па), ускоряющее напряжение 0.5–30 кВ. Спектрометр был оборудован электростатическим полусферическим анализатором (HSA) и многоканальной ионной пушкой с энергией ионов от 0.01 до 4 кэВ.

Типичные последовательности кадров инфракрасной видеосъемки при начальных температурах 2 °С (а) и –3 °С (б), представлены на рис. 6.1. На рис. 6.1 а отчетливо видны пространственно неоднородные волны реакции, распространяющиеся из первичных центров воспламенения. Как видно из рис. 6.1 б, максимальная температура после извлечения образца (в течение пассивации на воздухе) достигает 160 °С. Видно, что в определенный момент времени в образце существует несколько начальных центров воспламенения (яркие пятна), которые затем исчезают, т. е. зажигание отсутствует. Типичные зависимости разогрева образца от времени в течение пассивации при различных начальных температурах представлены на рис. 6.2.

Малые величины разогрева нанопорошка при $T_0 = -8$ °С обусловлены тепловыделением в реакции окисления Ni, приводящей к возникновению тонкой защитной оксидной пленки на поверхности наночастиц. Очевидно, что, поскольку воспламенение не происходит при –3 °С, то в определенный момент пассивации скорость тепловыделения становится меньше, чем скорость тепловых потерь [50, 52, 84], т. е. критическое условие теплового воспламенения не выполнено. Таким образом, на примере воспламенения нанопорошков Ni, как и ранее для нанопорошков Fe (§ 4, [83]), показано, что *концепция классической макроскопической теории теплового взрыва может быть применима к массиву, состоящему из нанообъектов*. Поэтому можно обоснованно использовать макроскопические параметры в вычислениях, даже если объект исследования представляет собой ансамбль наночастиц.

Из рис. 6.2 видно, что время достижения максимума температуры мало зависит от величины начальной температуры, т. е. реакция окисления нанопорошка Ni должна быть слабо активирована в этом интервале температур, что характерно для поверхностных процессов [83]. Измеренная нами энергия активации воспламенения нанопорошка Fe составляет ~7500 кал/моль [83]. Следует отметить, что эта величина энергии активации находится в приемлемом согласии с энергией активации пирофорного порошка Fe (4900 ± 700 кал/моль). Укажем, что энергия активации пирофорного порошка Ni меньше и составляет 3100 ± 300 кал/моль [39]. Это согласие является дополнительным аргументом в пользу механизма поверхностного окисления нанопорошков металлов.

Рентгенофазовый анализ показал, что непассивированные образцы после сгорания ($T_0 > -3$ °С) содержат оксид никеля, а также значительное ко-

личество металлического никеля, тогда как образец нанопорошка, пассивированного в сухом воздухе более 10 мин. при $T_0 < -3^\circ\text{C}$, содержит только металлический никель. Поскольку рентгенофазовый метод для образцов, полученных при $T_0 < -3^\circ\text{C}$ обнаруживает только никель, то оксидный слой должен быть очень тонким.

Как видно из рис. 6.2, процесс пассивации при $T_0 < -8^\circ\text{C}$ заканчивается через 1 мин. после начала подачи сухого воздуха, если мы полагаем, что время завершения пассивации соответствует остыванию образца до начальной температуры, т. е. время пассивации можно сократить. В этом эксперименте через 5 мин., согласно показанию термопары, поток воздуха заменили потоком аргона, реактор нагрели до комнатной температуры и лодочку с порошком извлекли из реактора. Рентгенофазовый анализ для этого образца (-8°C , пассивация в сухом воздухе в течение 5 мин.) показал присутствие только никеля.

Оже измерения продемонстрировали согласие с диффузионным механизмом пассивации и позволили оценить толщину защитной оксидной пленки.

На рис. 6.3 а приведен Оже спектр нанопорошка Ni. Видно, что пассивированные частицы содержат атомы Ni и O наряду с обычно обнаруживаемой примесью углерода (C). Изображения SEI (эмиссия вторичных электронов) пассивированных при 20°C наночастиц Ni (время пассивации 10 мин.) и наночастиц Ni, пассивированных при -8°C , представлены на рис. 6.3 б, 6.3 в соответственно. Видно, что частицы Ni существуют в контакте друг с другом; как видно из рисунков, средний размер наночастиц Ni, пассивированных при -8°C , заметно меньше, чем для частиц, пассивированных при 20°C (~ 100 нм [82]). Это означает, что агломерация и коалесценция наночастиц Ni замедляются при более низких температурах (см. ниже). Анализ профиля глубины для трех положений анализа образцов 6.3 б и 6.3 в показан на рис. 6.3 б 1 (20°C) и 6.3 в 1 (-8°C) соответственно. Отметить, что значения атомной плотности имеют качественный характер, поскольку луч, зондирующий пучок, в месте анализа может касаться частиц, лежащих в нижних слоях образца. Однако плотность атомов кислорода для наночастиц Ni, пассивированных при 20°C , становится близкой к нулю на глубине > 8 нм; плотность атомов кислорода для наночастиц Ni, пассивированных при -8°C , становится близкой к нулю на глубине < 6 нм. Это означает, что толщина пассивирующей оксидной пленки на ядре никеля меньше для частиц, пассивированных при -8°C . Поэтому средняя толщина пассивирующей оксидной пленки для частиц, пассивированных при -8°C , может быть оценена как ~ 4 нм с учетом упомянутого выше обстоятельства, что зондирующий пучок касается нижележащих слоев порошка.

Поскольку SEI изображения обладают сравнительно низким разрешением, был использован метод электронной микроскопии. На рис. 6.4 представлены фотографии, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Ultra Plus/INCA 350 Oxford Instruments) пассивированных нанопорошков никеля. Нанопорошок, пассивированный при 20°C в течение 10 мин., показан слева, а нанопорошок, пассивированный в потоке сухого воздуха в течение 5 мин. при -8°C , показан справа. Такое значительное различие между размерами наночастиц пассивирован-

ных при 20°C, и –8°C можно связать с тем, что с увеличением температуры среды, скорости коалесценции и распространяющихся процессов миграции в адсорбционном слое значительно увеличиваются [81]. По этой причине средний размер наночастиц Ni, пассивированных при –8°C, заметно меньше, чем для пассивированных при 20°C (~100 nm [82]), как видно из рис. 6.4.

Кратко суммируем полученные результаты:

Экспериментально показано, что при определенной температуре ниже –2°C наночастицы Ni не загораются в сухом воздухе; однако, пассивация происходит и обеспечивает стабильность наночастиц при комнатной температуре. Показано, что образцы наночастиц никеля, пассивированных в сухом воздухе при –8°C, содержат только металлический никель.

Методом сканирующей электронной микроскопии и Оже спектроскопии установлено, что пассивация при температурах ниже –2°C предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц Ni, поэтому средний размер наночастиц после пассивации при –8°C меньше, чем для пассивации при 20°C. Показано, что понятия классической макроscopicеской теории теплового воспламенения применимы к массиву наночастиц.

Рисунки к § 6

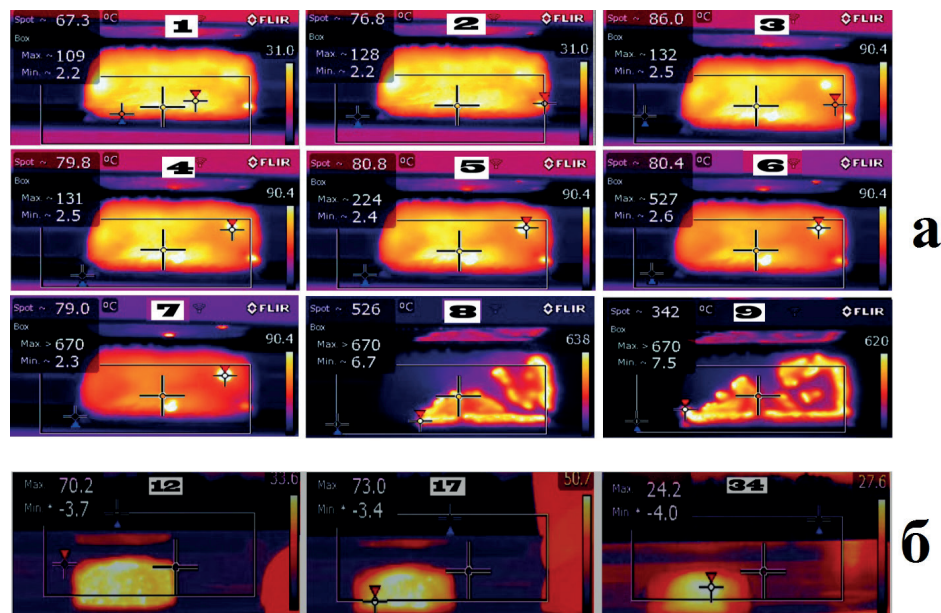


Рис. 6.1. Последовательности кадров инфракрасной видеосъемки нанопорошков Ni на воздухе при начальных температурах 2 °C (а) и –3 °C (б)

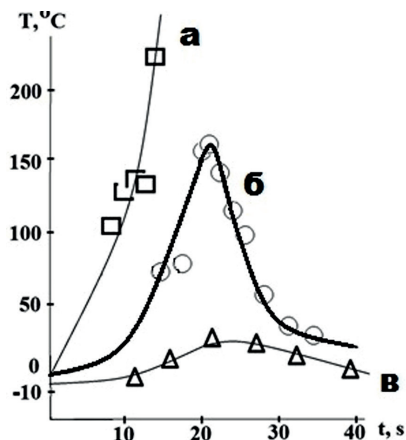
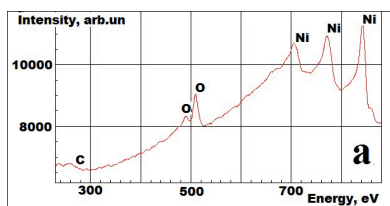


Рис. 6.2. Зависимости максимального разогрева образца в течение пассивации. Кривые а и б соответствуют последовательностям кадров а и б в рис. 6.1; кривая в измерена с помощью термопары, начальная температура -8°C .



File Name: Ni-20-006 Comments:
Date & Time: 2017/03/15 11:03:39 Ep: 10.0 [keV] Ip: 7.75 x10⁻⁹ [A]
Tilting Angle: 30.00 [degree] Analyzer Mode: M4 MULTI

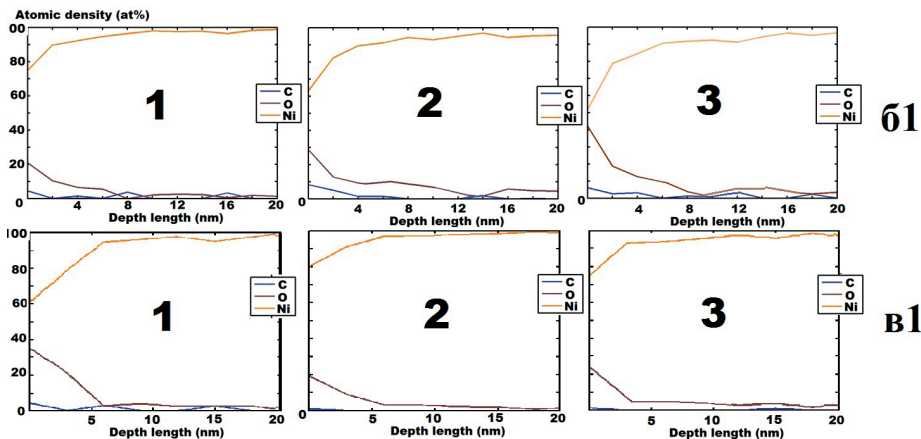
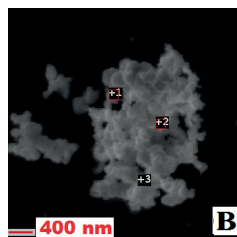
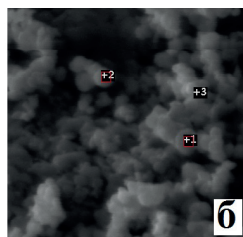


Рис. 6.3. а) спектр Оже нанопорошка Ni;
б) Изображение SEI нанопорошка Ni, пассивированного при 20°C ;
в) Изображение SEI нанопорошка Ni пассивированного при -8°C ;
б1) профиль глубины приповерхностного состава нанопорошка никеля в трех точках (10 мин. пассивации при 20°C);
в1) профиль глубины приповерхностного состава нанопорошка никеля в трех точках (5 мин. пассивации при -8°C);
Изображение, спектр и профили получены при комнатной температуре.

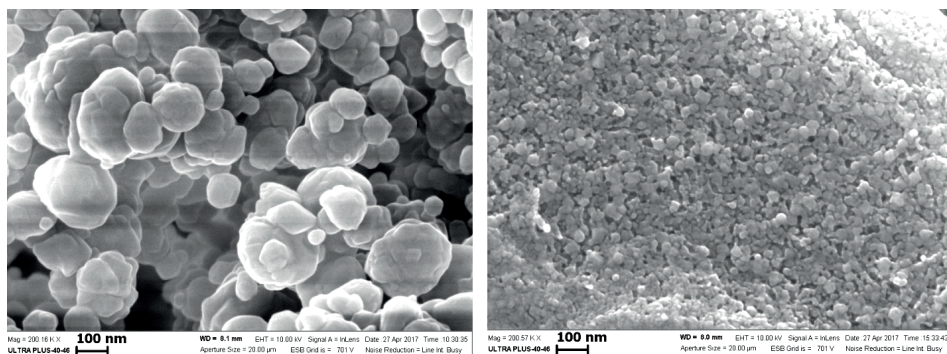


Рис. 6.4. Фотографии нанопорошков никеля, пассивированных при 20⁰С в течение 10 мин. в потоке 3% воздух + Ar (слева) и при –8⁰С в течение 5 мин. в потоке сухого воздуха (справа).

В следующем параграфе в рамках макрокинетического подхода, развитого в § 3, аналитическими и численными методами исследовано влияние начальной температуры пирофорного нанопорошка на режимы пассивации. Показано, что понижение начальной температуры нанопорошка приводит к переходу от послойного к объемному режиму пассивации, позволяет проводить пассивацию при допустимом уровне разогрева, даже при большой концентрации окислителя в газе, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков. Получены аналитические выражения для определения границ послойного и объемного режимов пассивации. Предложено преобразование масштабов, которое позволило использовать результаты анализа при нулевом значении безразмерной температуры для определения разогрегов и режимов пассивации при пониженной начальной температуре нанопорошка. Численные расчеты позволили проследить динамику процесса пассивации при различных начальных температурах, а также подтвердили правильность выводов теоретического анализа. Предложенный макрокинетический подход является достаточно общим, однако наиболее адекватно описывает процесс пассивации пирофорных нанопорошков, т. к. из-за малых размеров частиц диффузия пассивирующего газа внутрь засыпки затруднена и процесс пассивации практически сразу лимитируется диффузионным переносом.

§ 7. Влияние начальной температуры на режимы пассивации пирофорных нанопорошков пассивации пирофорных нанопорошков (макрокинетический подход)

Совокупность данных, полученных в §§ 4, 6, свидетельствует о том, что для засыпок из нанопорошков железа и никеля существуют критические условия теплового воспламенения, связанные с изменением соотношения между тепловыделением и теплоотводом. Следовательно, теоретические подходы классической макроскопической теории теплового взрыва могут быть применимы для описания явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц.

Рассмотрим подходы к описанию наносистем. В литературе выделяют два основных фактора, которые влияют на формирование их свойств. Это изменение термодинамического состояния наносистем по сравнению с классическим состоянием и появление квантово-размерных эффектов с уменьшением характеристических размеров структурных элементов [85]. Нанокристаллические системы представляют собой особое состояние конденсированного вещества – макроскопические ансамбли малых частиц с размерами до нескольких нанометров. Теоретические и экспериментальные исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер частиц является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы [86]. Иными словами, в литературе допускается, что классические термодинамические представления применимы к поведению ансамблей наночастиц. Известно изменение макроскопических параметров, например, температуры плавления материалов при уменьшении размеров частиц, коэффициентов прочности и пластичности объемных материалов с наноразмерным зерном по сравнению с обычными крупнокристаллическими материалами. Установлено влияние наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков (температуру Кюри, коэрцитивную силу, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков [87]. Рассеяние и поглощение света наносистемами по сравнению с макроскопическим твердым телом имеет ряд особенностей [88]. Экспериментально эти особенности наиболее отчетливо проявляются при изучении большого числа частиц, т. е. наносистем, например, минимальное число частиц, необходимое для экспериментального исследования оптических свойств, составляет не менее 10^{10} . Установлено, что динамика разреженных нановзвесей может описываться системой кинетических уравнений Больцмана [89]. В работе [7] аналитически изучено горение нанопорошка алюминия с трехокисью молибдена MoO_3 . Результаты расчетов показывают, что макроскопическое распространение пламени в трубе может быть смоделировано как ламинарное заранее перемешанное газовое пламя. В [13] используется нелинейная модель Кабрера – Мотта с самосогласованным потенциалом для вычисления скорости реакции окисления как функции температуры и размера частиц окисленного металла. В [13] при вычислениях, относящихся к пробной ча-

стице, используются, как правило, макроскопические величины, такие как коэффициент диффузии или теплоемкость.

Сказанное означает, что ансамбли наночастиц (наносистемы) в целом подчиняются макроскопическим законам и обладают макроскопическими свойствами, которые измеряются в эксперименте. К подобным выводам пришли авторы настоящей книги в §§ 4, 6 при анализе режимов горения нанопорошков железа и никеля.

В настоящей книге в главе 4 исследуются режимы горения нанопорошков металлов, которые способны самовоспламеняться при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности [15–38, 39]. Безопасность процесса переработки нанопорошков в изделия обеспечивается их пассивацией: созданием тонкой защитной пленки на поверхности наночастиц, которая препятствует самовозгоранию нанопорошков металлов [38, 40]. Одной из перспективных и важных целей исследований в области получения нанопорошков металлов является создание непрерывной технологии, которая позволит существенно поднять производительность процесса и снизить стоимость нанопорошков. Для этого процесс нужно проводить в контролируемых условиях. Поэтому исследование тепловых режимов и длительности процесса пассивации является важным шагом в создании непрерывной технологии получения нанопорошков. Одним из перспективных направлений интенсификации процесса пассивации нанопорошков и понижения толщины защитной окисной пленки на поверхности частиц, как показали результаты наших экспериментальных исследований [43, 44], является проведение пассивации при температурах ниже нуля. Такой подход позволил также проводить пассивацию в атмосфере воздуха при саморазогреве порошка до $\sim 20^{\circ}$. Однако теоретические исследования, посвященные анализу процесса пассивации нанопорошка при понижении начальной температуры в научной литературе отсутствуют. В данном параграфе в рамках макрокинетического подхода, развитого в § 3, аналитическими и численными методами исследовано влияние начальной температуры пиррофорного нанопорошка на режимы пассивации. Показано, что понижение начальной температуры нанопорошка приводит к переходу от послойного режима к объемному режиму пассивации. Это позволяет проводить пассивацию при допустимом уровне разогрева и даже при большой концентрации окислителя в газе. Получены аналитические выражения для определения границ послойного и объемного режимов пассивации. Существует целый ряд публикаций, посвященных проблемам получения и стабилизации нанопорошков, однако эти работы имеют преимущественно прикладной характер [90–93].

Рассматривается следующая модель процесса пассивации. Плоский слой засыпки из наночастиц, имеющий начальную температуру T_{in} , способных к экзотермическому взаимодействию с окислителем, содержащимся в окружающем газе, находится в контакте с окружающей средой, имеющей температуру T_{in} (рис. 3.1). Предполагается, что химическое взаимодействие пористого вещества с окислителем происходит за счет диффузионного подвода окислителя из внешней среды (через верхнюю поверхность слоя), а продукты взаимодействия конденсированные. Кроме того, считается, что темпера-

туры пористого вещества и газа в порах равны (однотемпературная модель). Считается, что отвод тепла в окружающую среду происходит только через нижнюю границу слоя и описывается законом Ньютона. Предполагается, что при достижении некоторой степени превращения пористого вещества $\eta_{l,k}$ (которая может быть определена на основании экспериментальных исследований) на поверхности частиц образуется защитный слой, который препятствует дальнейшему окислению частиц. В принятых в теории горения безразмерных переменных [45–47] математическая модель, описывающая такой процесс, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \theta}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + f(\theta, \eta), \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} &= Le \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} + \gamma f(\theta, \eta), \\ \frac{\partial \eta_1}{\partial \tau} &= \nu \gamma f(\theta, \eta) \\ f(\theta, \eta) &= \begin{cases} (1-\eta) \exp \frac{\theta}{1+\beta \theta} & \text{при } \eta < 1 \text{ и } \eta_1 < \eta_{l,k}, \\ 0 & \text{при } \eta = 1 \text{ или } \eta_1 = \eta_{l,k}, \end{cases}\end{aligned}\quad (7.1)$$

Начальные и граничные условия:

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_m, \quad \eta = \eta_n, \quad \eta_1 = 0$$

$$\tau > 0: \quad \xi = 0: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0, \quad \eta = 0,$$

$$\xi = L_\xi: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = Bi(\theta_m - \theta), \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0.$$

Здесь при переходе к записи математической модели в безразмерном виде в качестве характеристических величин приняты

$$T_0, \quad t_* = \frac{c_c R T_0^2}{E Q} \frac{\rho_c}{\rho_g a_0 k_0} \exp\left(\frac{E}{R T_0}\right), \quad x_* = \sqrt{\frac{\lambda_c t_*}{c_c \rho_c}}.$$

Соответственно, безразмерные переменные и параметры выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{E}{R T_0^2} (T - T_0), \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad L_\xi = \frac{l_x}{x_*}, \quad \beta = \frac{R T_0}{E}, \\ \gamma &= \frac{c_c R T_0^2}{E Q} \frac{\rho_c}{\rho_g a_0}, \quad \eta = \frac{a_0 - a}{a_0}, \quad \eta_1 = \frac{\rho_{c0} - \rho_c}{\rho_{c0}}, \quad \theta_m = \frac{E}{R T_0^2} (T_m - T_0), \quad Bi = \frac{\alpha x_*}{\lambda_c}, \\ Le &= \frac{D_{ef}}{a_c}, \quad a_c = \frac{\lambda_c}{c_c \rho_c}, \quad \nu = \bar{\nu} \frac{\rho_g a_0}{\rho_c}.\end{aligned}$$

Здесь размерные величины: t – время; x – координата; a_0, a – исходная и текущая концентрация газообразного окислителя; ρ_{c0}, ρ_c – исходное и текущее содержание конденсированного вещества в единице объема; ρ_g – плотность газовой фазы; c_c – теплоемкость конденсированного вещества; R – универсальная газовая постоянная; E и k_0 – энергия активации и предэкспоненциальный множитель гетерогенной реакции, отнесенный к единице объема пористой среды; Q – тепловой эффект гетерогенной реакции, отнесенный к единице массы окислителя, λ_c, a_c – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности конденсированной фазы; a – коэффициент теплоотдачи; D_{ef} – эффективный коэффициент диффузии окислителя; \bar{v} – количество конденсированного вещества, реагирующего с одним граммом окислителя, $t_* = t_{ch}$ – характерное время химической реакции, x_* – характерная длина, l_x – толщина слоя засыпки. Безразмерные переменные и параметры: τ, ξ – время и координата; θ – температура; θ_{in} – начальная температура засыпки, равная температуре окружающей среды; η – глубина превращения окислителя; η_1 – глубина превращения конденсированного вещества; $\eta_{1,k}$ – максимальная степень превращения конденсированного вещества; η_n – начальная глубина превращения окислителя внутри засыпки (введенная для удобства численного счета и не влияющая на его результат); Le – аналог параметра Льюиса для окислителя; β, γ, ν – параметры, Bi – число Био; L_ξ – толщина слоя засыпки.

В качестве масштабной температуры T_0 удобно выбрать комнатную температуру, т.к. при этой температуре проводится пассивация в обычных условиях (при малых концентрациях окислителя в газе). Тогда пассивации при пониженных температурах соответствует отрицательное значение θ_{in} .

В сформулированной задаче существует два характерных размера: это толщина слоя L_ξ и глубина проникновения реакции в пористое тело L_{cem} при начальной температуре. В соответствии с [90] глубина проникновения реакции в пористое тело с точностью до множителя порядка единицы равна

$$L_{cem} = \sqrt{\frac{Le}{\gamma(1 - \eta(\xi=0))^n \exp(\theta_{in})}} \approx \sqrt{\frac{Le}{\gamma \exp(\theta_{in})}} \quad (7.2)$$

При записи (7.2) пренебрегли слабо влияющей на условия воспламенения зависимостью скорости реакции от параметра β [45, 47]. Как следует из (7.2), при понижении начальной температуры слоя L_{cem} экспоненциально возрастает и может стать равным толщине слоя. Данный факт является необходимым условием проведения процесса пассивации в объемном режиме.

Как было показано в § 3, если процесс пассивации лимитируется скоростью подвода окислителя, то этот процесс происходит в фронтальном режиме. Зависимость координаты фронта ξ_{fr} и его скорости u_{fr} от времени τ определяются выражениями:

$$\xi_{fr} = \sqrt{2 \frac{Le \cdot \nu}{\eta_{1,k}}} \tau, \quad u_{fr} = \sqrt{\frac{Le \cdot \nu}{2\eta_{1,k} \cdot \tau}} \quad (7.3)$$

В § 3 для температуры фронта θ_{fr} было получено следующее выражение:

$$\theta_{fr} = \frac{\eta_{1,k}}{\gamma\nu} \left/ \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\eta_{1,k}}}{\sqrt{Le\nu}} \right) \right. \quad (7.4)$$

Отметим, что анализ режимов пассивации проводился в § 3 при нулевой начальной температуре. Режимы пассивации при отрицательных начальных температурах ($\theta_{in} < 0$) требуют отдельного рассмотрения.

Анализ системы (7.1) показал, что с помощью замены переменных $\theta_n = \theta - \theta_{in}$, $\tau_n = \tau \exp(\theta_{in})$, $\xi_n = \xi \exp(\theta_{in}/2)$ задача о пассивации при температуре, равной θ_{in} , сводится к уже исследованной задаче о пассивации при температуре равной нулю, что позволяет воспользоваться полученными ранее результатами § 3. Однако при такой замене переменных задачу (7.1) надо рассматривать при новых значениях начальных и граничных условий:

$$\tau_n = 0: \quad \theta_{inn} = (\theta_{in} - \theta_{in}) = 0, \quad \eta = \eta_n, \quad \eta_1 = 0 \quad (7.5)$$

$$\tau_n > 0: \quad \xi_n = 0: \quad \frac{\partial \theta_n}{\partial \xi_n} = 0, \quad \eta = 0,$$

$$\xi_n = L_\xi \exp(\theta_{in}/2): \quad \frac{\partial \theta_n}{\partial \xi_n} = \exp(-\theta_{in}/2) \times Bi(-\theta_n), \quad \frac{\partial \eta}{\partial \xi_n} = 0. \quad (7.6)$$

Как видно из (7.5, 7.6), в новых переменных имеет место экспоненциальная зависимость размеров образца $L_\xi \exp(\theta_{in}/2)$ и эффективного значения критерия Био Bi_n ($Bi_n = \exp(-\theta_{in}/2) \times Bi$) от начальной температуры слоя θ_{in} , причем уменьшение температуры ведет к уменьшению размеров слоя и увеличению Bi_n т.к. $\theta_{in} < 0$.

Следует также отметить, что в новых переменных глубина проникновения реакции в пористое тело L_{cem} перестает зависеть от начальной температуры слоя и определяется выражением

$$L_{cem} = \sqrt{\frac{Le}{\gamma}} \quad (7.7)$$

В новых переменных, если процесс пассивации лимитируется скоростью подвода окислителя и происходит в фронтальном режиме, то температура во фронте одинакова и определяется выражением (7.4). В старых переменных температура диффузионного режима θ_{fr} линейно зависит от θ_{in}

$$\theta_{fr} = \theta_{fr}(\theta_{in} = 0) + \theta_{in} \quad (7.8)$$

Как уже отмечалось выше, в зависимости от соотношения размеров образца $L_\xi \exp(\theta_{in}/2)$ и глубины проникновения реакции в пористое тело L_{cem} возможны различные режимы пассивации. Если размер образца больше, чем L_{cem} , то реализуется послойный (диффузионный) режим пассивации, сопровождающийся при большой концентрации окислителя в газе значительным разогревом. Как следует из (7.8), при понижении начальной температуры размер образца в новых переменных $L_\xi \exp(\theta_{in}/2)$ экспоненциально убывает и может стать равным толщине глубине проникновения реакции в пористое тело слоя L_{cem} . Данное равенство является необходимым усло-

вием проведения процесса пассивации в объемном режиме. Достаточным условием проведения процесса пассивации в объемном режиме является отсутствие значительного разогрева. Чтобы неравенство $L_{\xi} \exp(\theta_{in}/2) < L_{cem}$ продолжало выполняться и в процессе химического взаимодействия необходимо, чтобы разогрев порошка был невелик. В соответствии с теорией теплового взрыва для отсутствия значительного разогрева необходимо, чтобы размер образца (при больших значениях критерия Био) был меньше единицы. Поэтому равенство $L_{\xi} \exp(\theta_{in}/2) = 1$ позволяет определить значение температуры, до которой нужно охладить образец, чтобы разогрев не превышал один характеристический интервал:

$$\theta_{in} = 2 \ln(1/L_{\xi}) \quad (7.9)$$

Итак, как показывает анализ, значение температуры, ниже которой реализуется объемный режим пассивации, и разогрев не превышает один характеристический интервал (в размерных переменных нескольких градусов), зависит от толщины слоя нанопорошка. Следовательно, в образцах разной толщины при одной и той отрицательной температуре могут реализоваться качественно различные режимы пассивации с отличающейся величиной разогрева.

Численные расчеты позволили проследить динамику процесса пассивации при различных начальных температурах, а также подтвердили правильность выводов теоретического анализа (рис. 7.1). Как видно из рисунка, при высоких начальных температурах, когда ($L_{cem} < L_{\xi}$), реализуется послойный режим пассивации с большим максимальным разогревом (рис. 7.1 б). Процесс химического реагирования нанопорошка с окислителем, содержащимся в газе, происходит в тонком слое засыпки (рис. 7.1 а, б). По мере приближения к нижней границе слоя температура в зоне реакции уменьшается из-за отвода тепла в подложку, что приводит к увеличению размеров зоны реакции (рис. 7.1 б). Превращение нанопорошка на нижней границе слоя начинается с большой задержкой и происходит при температурах, близких к начальной температуре (рис. 7.1 в). Следовательно, в послойном режиме реагирования различные слои нанопорошка реагируют при различной температуре, что в реальном эксперименте может приводить к различной степени превращения по толщине засыпки.

В другом предельном случае (низкая начальная температура, $L_{cem} < L_{\xi}$) реализуется объемный режим пассивации (рис. 7.2). В этом режиме максимальный разогрев при отсутствии теплового воспламенения не превышает один характеристический интервал (рис. 7.2 б), а газообразный окислитель находится в каждой точке объема образца (рис. 7.2 а). Особенно наглядно объемный характер пассивации проявляется при наблюдении за динамикой изменения концентрации окислителя и степени превращения нанопорошка на нижней границе слоя (рис. 7.2 в). Как видно из рисунка, процесс превращения начинается практически одновременно с моментом контакта слоя порошка с газом, содержащим окислитель, концентрация окислителя близка к концентрации окислителя в окружающем газе, и скорость превращения почти постоянна. Следовательно, в объемном режиме различные слои

нанопорошка реагируют при одинаковой температуре, что в эксперименте может обеспечить одинаковую степень превращения по толщине засыпки.

Было установлено, что в послойном режиме пассивации максимальный разогрев линейно уменьшается с понижением начальной температуры образца, максимальный разогрев при отсутствии теплового воспламенения (объемный режим пассивации) не превышает один характеристический интервал. Также было показано, что при одной и той же отрицательной температуре пассивации для образцов разной толщины реализуются качественно различные режимы пассивации с отличающейся величиной разогрева. Численными расчетами была определена величина температурного интервала, в котором происходит переход от послойного режима к объемному режиму пассивации. Результаты теоретического анализа качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными нами при исследовании динамики разогрева образца в процессе воспламенения и пассивации нанопорошков железа и никеля при изменении начальной температуры (рис. 7.3).

Резюмируя, в параграфе § 7 аналитическими и численными методами исследовано влияние начальной температуры пиррофорного нанопорошка на режимы пассивации. Показано, что понижение начальной температуры нанопорошка приводит к переходу от послойного к объемному режиму пассивации, позволяет проводить пассивацию при допустимом уровне разогрева даже при большой концентрации окислителя в газе, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков. Получены аналитические выражения для определения границ послойного и объемного режимов пассивации. Предложено преобразование масштабов, которое позволило использовать результаты анализа при нулевом значении безразмерной температуры для определения разогревов и режимов пассивации при пониженной начальной температуре нанопорошка. Численные расчеты позволили проследить динамику процесса пассивации при различных начальных температурах, а также подтвердили правильность выводов теоретического анализа. Предложенный макрокинетический подход является достаточно общим, однако достаточно адекватно описывает процесс пассивации пиррофорных нанопорошков, т. к. из-за малых размеров частиц диффузия пассивирующего газа внутрь засыпки затруднена, и процесс пассивации практически сразу лимитируется диффузионным переносом.

Рисунки к § 7

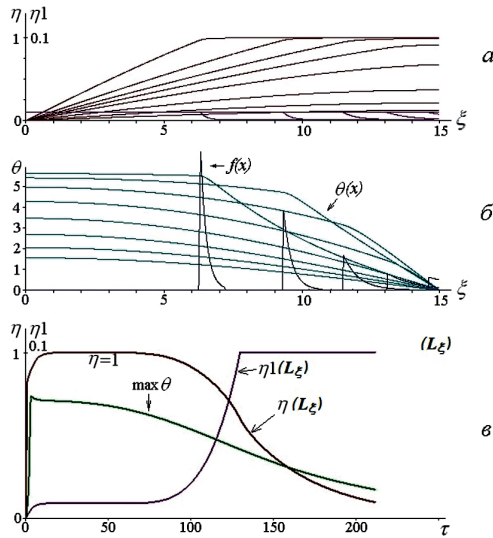


Рис. 7.1. Распределение температуры θ (а) глубины превращения окислителя η и нанопорошка η_1 , скорости тепловыделения $f(x)$ (б) по толщине слоя нанопорошка в последовательные моменты времени и зависимости максимальной температуры θ_{\max} , глубины превращения окислителя η и нанопорошка η_1 , скорости тепловыделения $f(L_\xi)$ на нижней границе слоя от времени. Диффузионный (фронтальный) режим пассивации. Начальная температура слоя $\theta_{\text{in}} = 0$. $L_\xi = 15$.

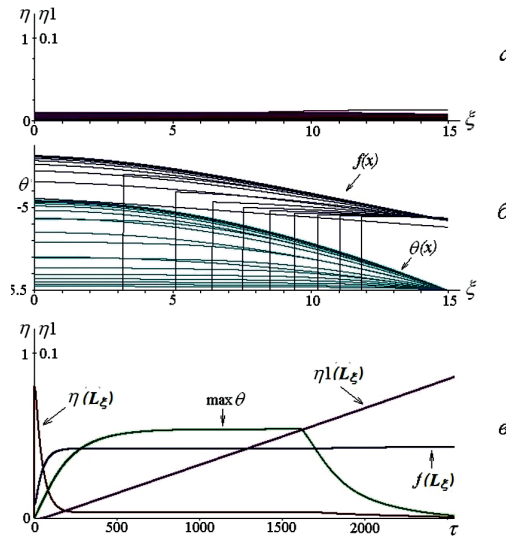


Рис. 7.2. Распределение температуры θ (а) глубины превращения окислителя η и нанопорошка η_1 , скорости тепловыделения $f(x)$ (б) по толщине слоя нанопорошка в последовательные моменты времени и зависимости максимальной температуры θ_{\max} , глубины превращения окислителя η и нанопорошка η_1 , скорости тепловыделения $f(L_\xi)$ на нижней границе слоя от времени. Объемный режим пассивации. Начальная температура слоя $\theta_{\text{in}} = -5.5$. $L_\xi = 15$.

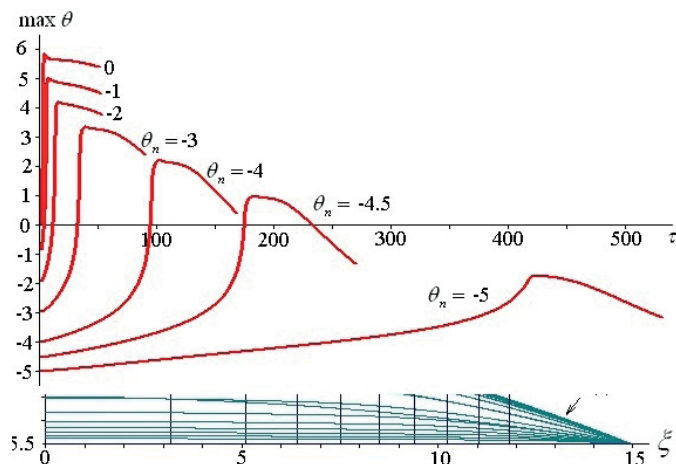


Рис. 7.3. Изменение во времени максимальной температуры в слое нанопорошка в процессе воспламенения и пассивации при различной начальной температуре. $L = 15$.

В следующем параграфе установлено, что использование процесса разложения формиата никеля в потоке аргона при 209°C и последующая обработка полученных наночастиц в потоке водорода в течение заданного интервала времени позволяет контролировать степень пирофорности и средний размер наночастиц Ni.

§8. Метод синтеза наночастиц Ni с контролируемой пирофорностью и средним размером

Хорошо известно, что многие химические реакции катализируются металлами. Чтобы увеличить число активных центров катализа, металлические частицы диспергируют на твердом носителе с приемлемой тепловой и механической стабильностью и высокой удельной поверхностью. Размер металлических частиц при этом может изменяться от нескольких ангстрем до десятков нанометров. Мелкие частицы обеспечивают высокую плотность каталитических центров, что наряду с изменением морфологии носителя позволяет контролировать их каталитическую активность и селективность [94].

Степень дисперсности частиц зависит от химических особенностей метода синтеза, используемого для производства катализатора. Одним из широко используемых методов является метод влажной пропитки (WI) [95]. Сущность его заключается в том, что растворимая соль металла в водной среде пропитывает твердый носитель, затем соль восстанавливают; возможна также иммобилизация заранее синтезированных наночастиц на твердом субстрате. Недостатком метода влажной пропитки является отсутствие возможности точно контролировать размер металлических частиц. Метод адсорбции активного элемента из раствора соединения с этим элементом (homogeneous deposition-precipitation) позволяет получить наночастицы с довольно узким распределением по размерам с высоким содержанием металла [96]. Известны также полиольный метод [97], золь-гель метод [98], метод нагревания микроволновым излучением [99] и метод восстановления металлоорганических прекурсоров [100]. Определенные преимущества имеет микроэмульсионный метод, в котором можно достаточно точно контролировать размер наночастиц [101, 102].

Следует отметить, что с ростом интереса к производству наноустройств, состоящих из наноразмерных блоков, много усилий сосредоточено на создании общего способа управления размером и морфологией наноматериалов [53]. Например, хотя в последние годы применение наноразмерных магнитных материалов в технологии магнитной записи [103] вызывает большой интерес, однако существует необходимость разработки достаточно гибкого маршрута получения магнитных накопителей. До сих пор используются различные физические и химические подходы для производства наноразмерных магнитных материалов, включая механическое шлифование, ультразвуковую химию, пиролиз металлоорганических прекурсоров, электрохимическое осаждение и т. д. [104]; все эти подходы включают необходимость контроля размера металлических частиц, но такая возможность обеспечена далеко не всегда.

Значительное количество публикаций связано с управлением размерами металлических наночастиц. Однако обычно в литературе дается только характеристика металлических наночастиц, но их конкретное технологическое приложение отсутствует. Таким образом, разработка технологии не только получения наночастиц заданного размера, но и их хранения без

потери их уникальных свойств, в настоящее время является актуальной и востребованной.

До сих пор получение магнитных наночастиц никеля обычно осуществляли в органической среде, чтобы избежать образования оксида или гидроксида никеля. В нашей предыдущей работе [82], см. § 6, был предложен метод стабилизации наночастиц Ni, синтезируемых одной из модификаций метода химической металлургии с помощью пассивации в потоке аргона + 3 % воздуха в течение 3÷10 мин. при комнатной температуре или в сухом воздухе при температурах ниже 0°C.

Целью исследования, описанного в настоящем параграфе, являлся синтез наночастиц Ni контролируемого среднего размера методом химической металлургии [82].

Нанопорошки никеля получали следующим образом. Предварительно синтезировали формиат никеля в реакции гидроксида никеля с муравьиной кислотой [82]. Синтез гидроксида никеля осуществляли при щелочной обработке сульфата никеля, осаждении и сушке полученного гидроксида. Формиат Ni начинает диспропорционировать при ~ 210 °C, при этом образуется нанопорошок никеля и выделяется газовая смесь, состоящая из углекислого газа, водорода и паров воды [83, 66].

Реактор (описанный в [82, 83]) с насыпками порошка формиата Ni 1, 2, 3, 4 и 5 мм толщиной помещали в печь в кварцевой лодочке и выдерживали в печи 70 мин. при 209 °C в потоке аргона; затем образцы обрабатывали в потоке водорода в течение 0÷30 мин.. После этого реактор охлаждали до 20 °C в потоке аргона. Для пассивации нанопорошка Ni к потоку аргона добавляли 3 % воздуха при 20°C в том же реакторе. Время пассивации составляло 10÷15 мин [83]. Затем кварцевую лодочку с нанопорошком Ni извлекали из реактора и помещали на предметный столик для инфракрасной съемки. Для определения динамики изменения температуры образца при горении использовали инфракрасную камеру Flir 60 (60 кадров/с, 320x240 pix, интервал чувствительности 8÷14 μm). Рентгенофазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского диффрактометра DRON 3M diffractometer (Россия) с координатно-чувствительным датчиком. Измерения величин удельной поверхности образцов проводили с помощью анализатора Sorbi-M методом БЭТ. Микроструктуру порошков исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Ultra Plus/INCA 350 Oxford Instruments).

Предварительно было показано, что обработка образцов порошка формиата Ni в течение 70 мин. при 209 °C в потоке аргона не приводит к образованию пирофорного Ni, однако в этом случае средний размер частиц нанопорошка является наименьшим (рис. 8.1). На рис. 8.1 представлены фотографии частиц нанопорошков никеля, синтезированных в потоке H₂ и пассивированных в потоке аргона + 3 % воздуха (рис. 8.1 (1)) и не пирофорных частиц нанопорошков Ni, синтезированных в потоке аргона (рис. 8.1 (2)) полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Ultra Plus/INCA 350 Oxford Instruments). Как видно из рисунка, частицы Ni существуют в контакте друг с другом, формируя агломераты; средний размер наночастиц Ni, полученных в потоке аргона, заметно меньше, чем для синтезированных в потоке H₂.

Причина пирофорности наночастиц Ni, полученных в потоке H_2 , заключается в том, что обработка формиата Ni водородом вместо аргона предотвращает отравление оксидом углерода CO активного никеля. Оксид углерода образуется в реакции $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Ni + CO + CO_2 + 3H_2O$ и адсорбируется на никеле. В потоке водорода CO реагирует с H_2 на поверхности Ni, активируя эту поверхность [66].

На рис. 8.2 представлены зависимости удельной площади поверхности наночастиц Ni, определенных методом БЭТ, от толщины образца. Жирные пустые кружки соответствуют наночастицам Ni, которые синтезировали в потоке аргона. Тонкие пустые кружки соответствуют наночастицам Ni, которые получали в потоке H_2 и затем пассивированным (10 мин. пассивации в аргоне + 3% воздуха, см. экспериментальную часть). Из рис. 8.2, оценка по формуле $d = 6/(\rho s)$ для образца 3 мм толщиной, полученного в потоке аргона с $s = 22.0 \text{ м}^2/\text{г}$ дают значение среднего диаметра частиц $d = 30 \text{ нм}$ (s – удельная поверхность, $\rho = 8.902 \text{ г/см}^3$ – плотность никеля), и для образца 3 мм толщиной, полученного в потоке H_2 с $s = 7.9 \text{ м}^2/\text{г}$ дают величину среднего диаметра частицы $d = 85 \text{ нм}$.

Рассмотрим режимы синтеза наночастиц Ni, приводящие к частицам промежуточного среднего размера. Закрашенные кружки на рис. 8.2 относятся к наночастицам Ni, которые синтезировали из формиата никеля в течение 70 мин. в потоке аргона, 10 мин. в потоке H_2 и 15 мин. пассивации в аргоне + 3% воздуха. Квадрат относится к синтезу нанопорошка никеля в течение 70 мин. в потоке аргона и 10 мин. в потоке H_2 без пассивации. Пассивацию не проводили, потому что образец толщиной 3 мм, полученный в этих условиях, не горит (см. рис. 8.3). Как видно из рис. 8.2, значения удельной поверхности (или средних размеров частиц) находятся между значениями, полученными для потока аргона и для потока H_2 . При этом из рисунка следует, что пассивация приводит к заметному уменьшению среднего размера частиц (сравните значения удельной поверхности для квадрата и закрашенного кружка при толщине образца 3 мм). Следовательно, можно ожидать, что синтез наночастиц Ni в аргоне и дальнейшей обработке частиц водородом в течение различных временных интервалов обеспечит как управление средним размером частиц, так и регулирование степени пирофорности нанопорошка. Обратим внимание, что определенная методом БЭТ зависимость величины удельной поверхности наночастиц Ni, полученных в потоке аргона, от толщины образца для толщины 3 мм имеет максимум. Это означает, что использование исходных образцов формиата Ni толщиной более 3 мм для получения нанопорошка Ni не является оптимальным из-за меньшей площади поверхности. Поэтому далее исследовали поведение образцов 1, 2 и 3-миллиметровой толщины.

То, что наночастицы никеля, синтезированные в потоке аргона, становятся пирофорными при последующей обработке водородом, иллюстрирует рис. 8.3. На рис. 8.3 представлены типичные последовательности видеок кадров инфракрасной съемки поведения образцов нанопорошка Ni 1, 2, 3-миллиметровой толщины в воздухе (на каждом кадре слева направо). В нижней части каждого кадра справа показано время (с) после момента извлечения лодочки с нанопорошком из реактора. Большой крест указывает

температуру в точке, меньший крест, отмеченный красным, автоматически указывает на максимальную температуру в выделенном прямоугольнике в кадре. На рис. 8.3 а показано горение нанопорошка Ni, синтезированного при обработке формиата Ni в течение 70 мин. в потоке аргона и 30 мин. в потоке водорода. Как видно из рисунка, все три образца горят в воздухе; образец толщиной 3 мм воспламеняется первым. На рис. 8.3б представлено горение нанопорошка Ni, полученного при обработке формиата Ni в течение 70 мин. в потоке аргона и 10 мин. в потоке H₂. Как видно из рис. 8.3 б, образец толщиной 3 мм не воспламеняется вообще; образец толщиной 2 мм воспламеняется первым. Наконец, все образцы, синтезированные из формиата никеля в течение 70 мин. в потоке аргона без H₂, не воспламеняются на воздухе (рис. 8.3 в).

Рентгенофазовый анализ нанопорошка Ni, соответствующего рис. 8.3 б, представлен на рис. 8.4. Данные, приведенные на рисунке для толщин образца а) 1 мм (70 мин. в потоке аргона и 10 мин. в потоке водорода, без пассивации, образец сгорел), б) 2 мм (70 мин. в потоке аргона и 10 мин. в потоке водорода, без пассивации, образец сгорел), в) 3 мм (70 мин. в потоке аргона и 10 мин. в потоке водорода, без пассивации, образец не горел) указывают на частичное окисление образцов а), б) и полное отсутствие горения для образца в). При визуальном анализе данных инфракрасной видеосъемки следует учитывать особенности обработки изображений инфракрасной камерой Flir 60: область с максимальным значением температуры в данный момент времени имеет одинаковую яркость для всех кадров. Из рис. 8.4 видно, что химическое превращение в образцах а), б) протекает не полностью; в образцах содержится металлический никель. Возможно, это связано с неоднородным (finger-like) характером горения (рис 8.3 а).

Следует отметить, что наночастицы Ni контролируемого среднего размера, полученные в потоке аргона и затем обработанные в потоке водорода, могут быть затем пассивированы (10 мин. в потоке аргона + 3% воздуха в наших условиях) для дальнейшего хранения. Пассивация частиц, полученных а) в аргоне, не требуется, однако при необходимости их дальнейшей активации как катализатора требуется обработка в потоке водорода.

Кратко суммируем полученные результаты:

Экспериментально показано, что обработка образцов порошка формиата никеля в течение 70 мин. при 209 °С в потоке аргона не приводит к образованию пирофорного нанопорошка Ni, в этом случае нанопорошок никеля имеет наименьший средний размер (30 нм). Метод синтеза наночастиц Ni из формиата никеля в потоке аргона и дальнейшая обработка полученных наночастиц в потоке водорода в течение различных временных интервалов позволяет и управлять средним размером частиц, и контролируемо изменять степень пирофорности нанопорошка. Управление средним размером можно также осуществлять при варьировании толщины исходного образца формиата никеля.

Подписи к рисункам § 8

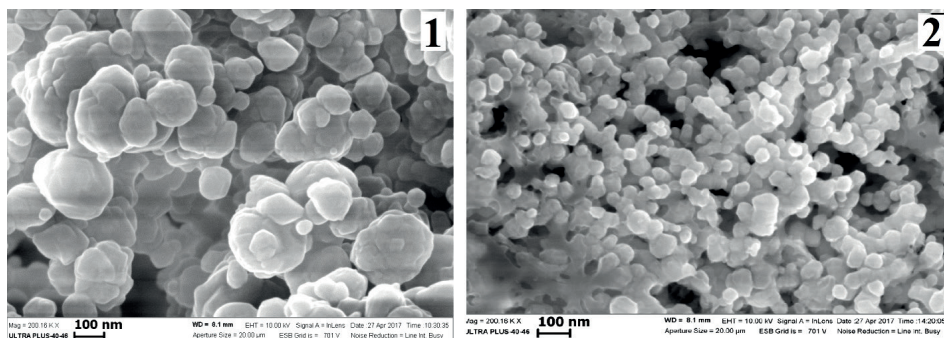


Рис. 8.1. Фотографии нанопорошков никеля, синтезированных из формиата никеля при 209°C:

1–70 мин. в потоке H_2 , толщина образца 2 мм, 10 мин пассивации в потоке аргона + 3% воздуха;

2–70 мин. в потоке аргона, толщина образца 2 мм.

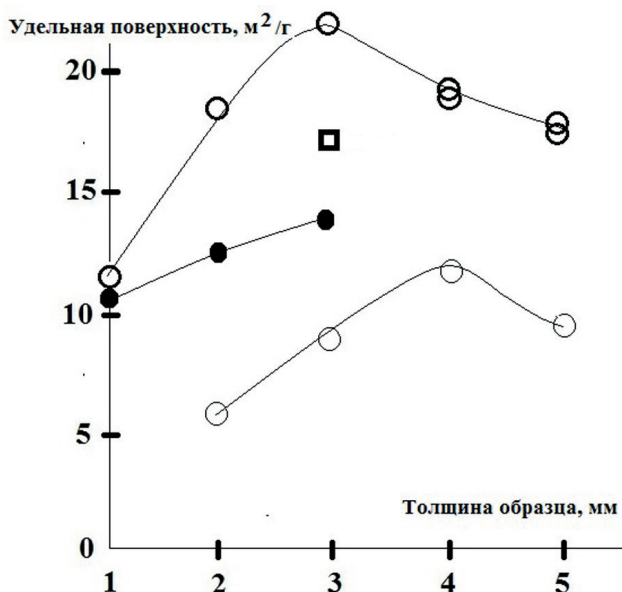


Рис. 8.2. Зависимости удельной поверхности наночастиц Ni, определенной методом БЭТ, от толщины образца.

Жирные пустые кружки – формиат Ni: 70 мин. в потоке аргона при 209°C;

Тонкие пустые кружки – формиат Ni: 70 мин. в потоке водорода при 209°C, 10 мин. пассивации в аргоне + 3% воздуха;

Квадрат – формиат Ni: 70 мин. в потоке аргона, 10 мин. в потоке H_2 при 209°C, не пирофорный образец;

Закрашенные кружки – формиат Ni: 70 мин. в потоке аргона, 10 мин. в потоке H_2 при 209°C, 15 мин. пассивации в аргоне + 3% воздуха.

Кривые проведены методом наименьших квадратов.

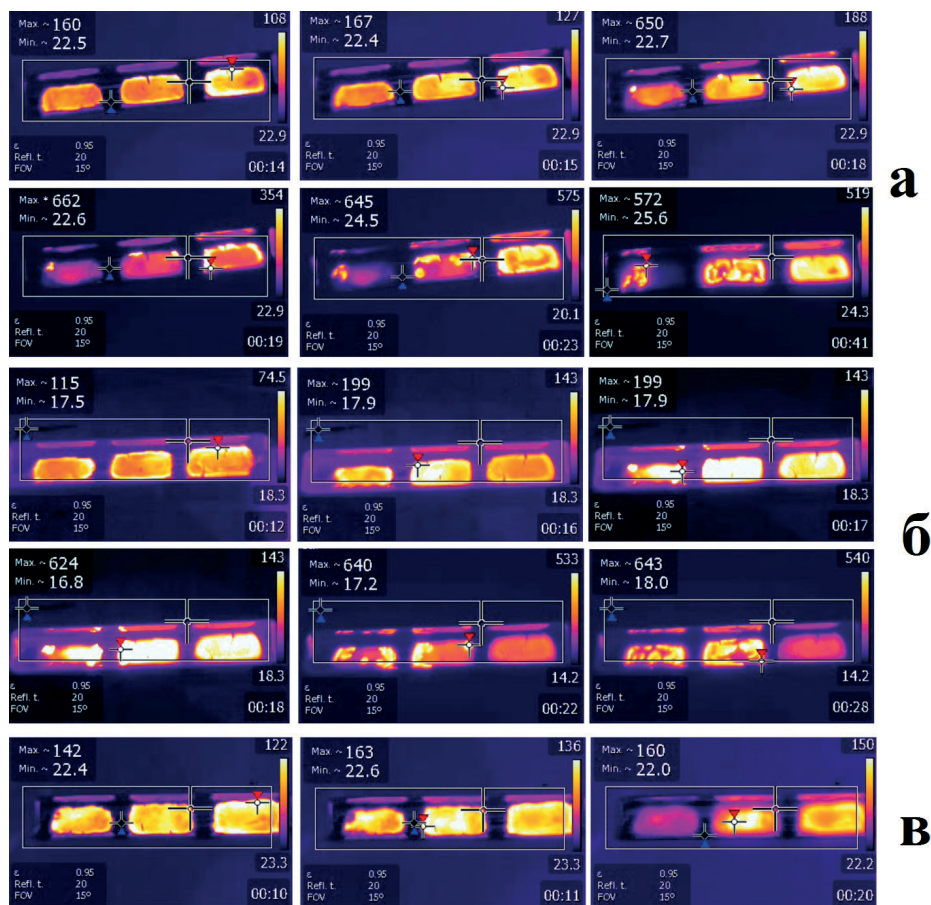


Рис. 8.3. Типичные последовательности видеокadres инфракрасной съемки (на каждом кадре слева направо: образцы 1, 2, 3-миллиметровой толщины) поведения нанопорошков Ni. 20 °С. 60 кадров в секунду. Большой крест указывает температуру в точке, меньший крест, отмеченный красным, автоматически указывает максимальную температуру в выделенном прямоугольнике:

- а) горение нанопорошка Ni в воздухе, формиат Ni: 70 мин. в потоке аргона, 30 мин. в потоке H_2 при 209°C;
 б) горение нанопорошка Ni в воздухе, формиат Ni: 70 мин. в потоке аргона, 10 мин. в потоке H_2 при 209°C;
 в) горение нанопорошка Ni в воздухе, формиат Ni: 70 мин. в потоке аргона при 209°C.
 В нижней части каждого кадра справа указано время (с) после извлечения лодочки с нанопорошком из реактора.

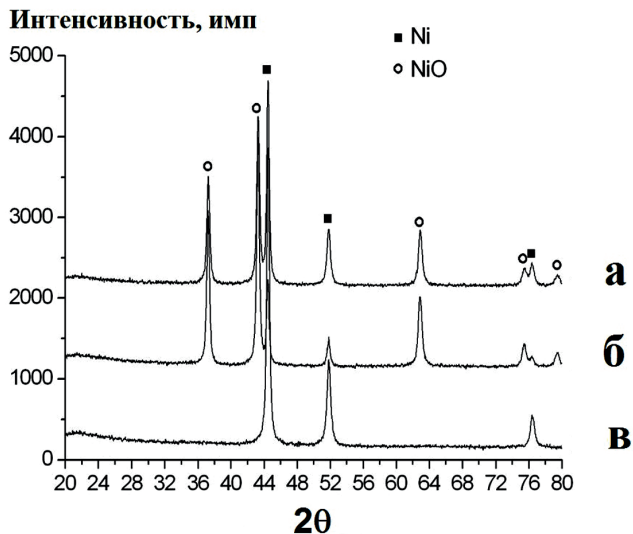


Рис. 8.4. Рентгенофазовый анализ нанопорошков Ni; данные для толщин образцов: а) 1 мм (70 мин. в потоке аргона и 10 мин. в потоке водорода, без пассивации, образец сгорел), б) 2 мм (70 мин. в потоке аргона и 10 мин. в потоке водорода, без пассивации, образец сгорел), в) 3 мм (70 мин. в потоке аргона и 10 мин. в потоке водорода, без пассивации, образец не горел).

В следующем параграфе главы 4 рассмотрено горение нанопорошков меди, полученных методом восстановления водородом (метод химической металлургии) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно инициировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Нанопорошок обладает в ~ 4 раза большей удельной поверхностью (45 ± 5 м²/г), практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный методом химической металлургии, напротив, пирофорен и поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметных количеств оксидов меди. Скорости горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди одинаковы и составляют 0.3 ± 0.04 мм/с. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков меди, полученных различными методами.

§ 9. Режимы горения нанопорошков меди

Наноматериалы применяются во все большем количестве областей технологии. Ключевым преимуществом наноматериалов является то, что их свойства отличаются от цельных образцов материала того же самого состава. Свойства наночастиц могут быть легко изменены путем варьирования их размера, формы и др. Медь считается слишком пластичной для ряда приложений, и поэтому ее часто используют в многочисленных сплавах, таких, как бронза, латунь и т. д. Медные наночастицы считаются весьма огнеопасным материалом, и их рекомендуется хранить вдали от потенциальных источников воспламенения. Однако данные о воспламеняемости (пирофорности) нанопорошков меди практически отсутствуют.

Наночастицы меди привлекают в последние годы значительное внимание из-за их широкого возможного применения в фотохимическом катализе, в био- и электрохимических сенсорах, газовых датчиках и солнечных/фотогальванических энергетических преобразователях [105–108].

Другие области применения наночастиц меди можно классифицировать следующим образом: медь а) действует как антибиотик, антибактериальный препарат и противогрибковый агент, будучи добавленной к пластмассам, покрытиям и текстильным изделиям [109, 110]; наночастицы меди б) используются в высокопрочных металлах и сплавах и в теплопроводящих материалах. Наночастицы меди – в) эффективный катализатор для химических реакций и для синтеза метанола и гликоля; г) используются при спекании и в конденсаторных материалах [111]. Кроме того, проводящие чернила и пасты, содержащие наночастицы меди, могут использоваться в качестве проводящих тонких пленок вместо дорогих благородных металлов, используемых при изготовлении интегральных схем, дисплеев, а также для покрытий металлов и в нанометаллических смазочных добавках [111].

Синтез наночастиц меди осуществляется разнообразными методами, включая химическое восстановление [112], термическое разложение прекурсоров [113], полиольный метод [114], обратные мицеллы в водно-масляных системах [115], облучение электронным пучком [116], микроэмульсионный метод [117], взрыв тонких проволок [118] и химический синтез *in situ* [119].

Как упомянуто выше, наночастицы меди могут быть пирофорны. Чтобы сделать возможной последующую обработку нанопорошков в атмосферном воздухе, они должны быть или сохранены под инертной жидкостью, или защищены. Защита (пассивация) означает получение тонкой оксидной пленки на поверхности наночастиц, которая предотвращает окисление наночастиц и обеспечивает сохранение их уникальных свойств [43] в процессе синтеза или после него.

Целью исследования, описанного в данном параграфе, является выявление тепловых режимов и динамики воспламенения и горения нанопорошков меди, полученных химико-металлургическим методом и методом термического разложения солей меди; установление условий их пассивации для предотвращения воспламенения и последующего окисления; а так-

же определение ряда физических характеристик синтезированных нанопорошков Cu с помощью рентгенофазового анализа и метода сканирующей электронной микроскопии.

Для экспериментальных исследований использовали нанопорошки меди, полученные как химико-металлургическим методом, так и тепловым разложением солей цитрата и формиата меди. Главные стадии синтеза методом восстановления – получение осадка гидроксида металла, его сушка, восстановление и пассивация [43]. Синтез гидроксида меди осуществляли гетерофазным взаимодействием CuCl_2 с раствором щелочи. После осаждения гидроксида его промывали водой в воронке Бюхнера до $\text{pH} = 7$ и сушили в воздухе до пыления. Кварцевую лодочку с порошком гидроксида меди устанавливали внутри кварцевого реактора, описанного в [16], и помещали в печь, нагретую до 80°C на 1 ч. при продуве водорода через реактор; далее реактор с лодочкой извлекали из печи и охлаждали до 20°C в потоке аргона через реактор. Затем реактор помещали на предметный стол для видеозаписи, кварцевую лодочку с нанопорошком меди извлекали из реактора и ставили рядом с ним. Потом лодочку с нанопорошком меди и реактор или обдували воздухом с помощью вентилятора, или воздушный вентилятор был выключен. В отдельных опытах нанопорошок меди пассивировали в потоке аргона, содержащем 0.6% кислорода, в течение 30 мин. и только затем извлекали из реактора.

Термическое разложение цитрата меди (при 350°C) и формиата меди (при 250°C) проводили в том же реакторе, но в условиях непрерывной откачки газа с помощью форвакуумного (2НВР-5Д) и диффузионного (Н1) насосов [39]. При нагреве соли сначала регистрировали увеличение давления с 10^{-4} Торр до $> 10^{-1}$ Торр; разложение считали завершенным, если давление в реакторе становилось меньше 10^{-2} Торр. Тогда реактор извлекали из печи и охлаждали до 20°C при непрерывной откачке газа, после охлаждения в реактор напускали аргон до атмосферного давления, и только затем кварцевую лодочку с нанопорошком меди извлекали из реактора и помещали на предметном столе для видеозаписи. Процесс извлечения лодочки и размещения ее на столе занимал около 5 сек.

Цветную высокоскоростную видеокамеру Casio Exilim F1 PRO (60–1200 кадров в секунду) и инфракрасную камеру Flir 60 (60 кадров/с, 320×240 pix, интервал чувствительности 8–14 мкм) использовали, чтобы выявить режимы воспламенения и горения нанопорошка меди. Фазовый состав полученных образцов изучали с помощью рентгеновского диффрактометра ДРОН 3М с координатно-чувствительным датчиком. Измерения величин удельной поверхности проводили с помощью анализатора Sorbi-M методом БЭТ. Микроструктуру порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа со сверхвысоким разрешением Zeiss Ultra Plus (Германия), оборудованным рентгеновским микроанализатором INCA 350 Oxford Instruments.

Горение на воздухе нанопорошка меди, полученного химико-металлургическим методом при 80°C (образец 2-миллиметровой толщины), показано на рис. 9.1 а. Отметим, что горение образца происходило при обдуве его воздухом. Скорость распространения фронта горения по поверхности образца, оцененная как средняя скорость по трем точкам, выбранным на разных участках фронта, составляет 0.3 ± 0.02 мм/с. На рис. 9.1б представлены

последовательные кадры инициированного горения на воздухе нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя) полученного химико-металлургическим методом при отсутствии обдува. Съемка проводилась инфракрасной камерой Flir-60. При визуальном анализе данных инфракрасной видеосъемки следует учитывать особенности обработки изображений инфракрасной камерой Flir-60: область с максимальным значением температуры в данный момент времени имеет одинаковую яркость для всех кадров. Реальные значения максимальной и минимальной температуры в данный момент времени показаны вблизи левой границы каждого кадра. Большой крест на каждом кадре указывает на выбранную точку, в которой измеряется температура; меньший крест с красной меткой автоматически указывает на точку с максимальной температурой в кадре. На левом кадре рис. 9.1 б показано распределение температур по поверхности образца в момент максимального саморазогрева, который составляет 88°C . Этот локальный разогрев в центре образца не приводил к распространению фронта реакции, но после остывания оказалось возможным инициирование горения нагретой проволокой этого же образца нанопорошка меди в воздухе (три следующих кадра на рис. 9.1 б). Заметим, что максимальная температура горения достигает 407°C , скорость фронта реакции составляет $0.3 \pm 0.04 \text{ мм/с}$ и согласуется с экспериментом, представленным на рис. 9.1 а. Следовательно, если образец обдувается, то воздух свободно достигает поверхности порошка, и самовоспламенение происходит; в отсутствие обдува остаточный аргон вытекает из реактора, находящегося рядом с лодочкой, и затрудняет подвод кислорода из атмосферы к образцу. Поэтому самовоспламенение отсутствует. Т. к. такое небольшое изменение условий проведения экспериментов приводит к качественным изменениям режимов взаимодействия нанопорошка меди с воздухом, то это свидетельствует о высокой чувствительности нанопорошка меди к условиям проведения экспериментов, что согласуется с результатами [39]. Измерения удельной поверхности нанопорошка до горения и пассивированного в течение 30 мин. показали, что они составляют $13 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$ и $10 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Следовательно, пассивация в потоке аргона, содержащем 0.6% кислорода, не приводит к качественному изменению величины удельной поверхности нанопорошка меди.

На рис. 9.2 представлены режимы горения нанопорошков меди, полученных разложением солей. На рис. 9.2 а показано инициированное горячей проволокой горение нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя) на воздухе, полученного из цитрата меди при 350°C . Как видно, первоначально имеет место поверхностное горение, а внутренняя часть образца остается горючей. Действительно, если извлечь порошок из-под оксидного слоя, порошок загорается (см. кадры 182 с, 259 с). Скорость фронта горения нанопорошка меди, полученного из цитрата меди, составляет $1.3 \pm 0.3 \text{ мм/с}$, а удельная поверхность составляет $45 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$. Несмотря на такое высокое значение удельной поверхности, нам не удалось получить самовоспламенение образца, даже если остаточное давление после синтеза составляло $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Это не согласуется с результатами работы [39], в которой порошок меди, полученный при разложении цитрата меди, самовоспламенялся на воздухе при давлении в реакторе после синтеза, равном 10^{-3} Торр.

На рис. 9.2 б представлены кадры инфракрасной видеосъемки инициированного нагретой проволокой горения на воздухе нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя), полученного из цитрата меди при 350°C. Видно, что первоначально происходит распространение фронта горения по поверхности образца, объемная часть нанопорошка продолжает реагировать, когда поверхностный фронт горения уже прошел. Об этом свидетельствует длительное (десятки секунд) сохранение высокой температуры в той области образца, где прошел фронт горения, и перемещения максимума температуры с левого торца образца в центральную часть (см. кадры 2.33, 2.37, 2.47). Максимальная температура во фронте горения достигает 625°C. На основании полученных данных (большой удельной поверхности, высокой скорости и температуры фронта горения) можно было ожидать, что нанопорошок меди, синтезируемый из цитрата меди, будет пирофорным. Однако нанопорошок меди, полученный из цитрата меди, не самовоспламеняется, т.е. изначально не пирофорен. Стабильность этого не пирофорного нанопорошка может быть связана с «отравлением» меди CO [120], который образуется при термическом разложении цитрата.

На рис. 9.2 в представлено инициированное нагретой проволокой горение порошка меди (2-миллиметровая толщина слоя) полученного из формиата меди при 250°C. Следует отметить, что при разложении формиата меди наряду с порошком на внутренней поверхности лодочки образуется медная фольга. Порошок меди содержит сравнительно большие кристаллиты, хорошо различимые на рисунке. В отличие от описанных выше способов получения порошков меди, самоподдерживающееся горение осуществить не удалось. Начавшись рядом со спиралью, процесс горения затухает. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что термическое разложение формиата меди не является перспективным способом получения нанопорошка меди.

На рис. 9.3 а – в представлены фотографии нанопорошков Cu, синтезированных методом химической металлургии (а) и термическим разложением цитрата меди (б, в), полученных методом сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Ultra Plus/INCA 350 Oxford Instruments). Как видно из рисунка, образец (а) состоит из спечённых агломератов. Присутствуют частицы размером 100–200 мкм, так и менее 20 мкм. Однако все они представляют собой спечённые агломераты из более мелких частиц.

Образец (б, в) однороден по размеру частиц – около 10–30 мкм. Эти частицы представляют собой агломераты из частиц размером около 100 нм, находящиеся в матрице, которая видна на фотографии как «связующий клей» между частицами (см. рис. 9.3 в). Хорошо прослеживается иерархия структуры – частицы размером менее 100 нм слипаются в структуры размером 1–2 мкм, которые в свою очередь образуют отдельные агломерированные частицы размером 10–30 мкм (на рисунке не показано). На частицах размером менее 100 нм также наблюдаются частицы еще меньшего размера (менее 10 нм), но из-за спечённости не совсем ясно, состоят ли 100-нм частицы из 10-нм объектов, или же просто 10-нм частицы покрывают 100-нанометровые.

Рентгенофазовый анализ нанопорошков меди, полученных а) методом химической металлургии (образец толщиной 2 мм, пассивация в течение 30 мин.); б) из цитрата меди (кружки – Cu , ромбы – Cu_2O , квадраты – CuO) представлен на рис. 9.4. Непассивированный нанопорошок меди дает такой же рентгеновский спектр, как и пассивированный. Как видно из рисунка, даже пассивированный нанопорошок меди, полученный методом химической металлургии, содержит заметное количество Cu_2O и CuO ; при этом нанопорошок, полученный из цитрата меди, содержит только следы CuO , т.е. синтез методом термического разложения солей приводит к чистым от оксидов меди нанопорошкам.

Резюмируем коротко полученные результаты.

Нанопорошки меди получены методом восстановления водородом (метод химической металлургии) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно инициировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Нанопорошок обладает в ~ 4 раза большей удельной поверхностью (45 ± 5 м²/г), практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный методом химической металлургии, пирофорен и поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметного количества оксидов меди. Скорость горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди одинакова и составляет 0.3 ± 0.04 мм/с. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков меди, полученных различными методами.

Подписи к рисункам § 9

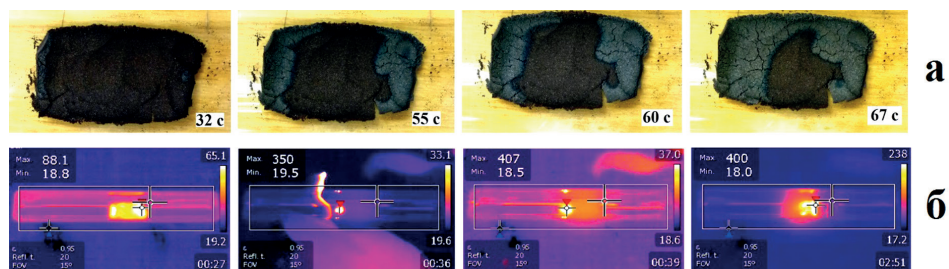


Рис. 9.1. а) Горение в потоке воздуха нанопорошка меди, полученного методом химической металлургии (образец 2-миллиметровой толщины). Внизу каждого кадра справа указано время в секундах после извлечения лодочки с нанопорошком из реактора; начальная температура порошка 20°C. Скорость съемки 60 кадров в секунду.

б) Последовательность кадров инфракрасной видеосъемки горения нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя), полученного методом химической металлургии. Поток воздуха отсутствует. Начальная температура порошка 20°C. 60 кадров в секунду. На левом кадре показано распределение температур на поверхности образца в момент максимального саморазогрева. Три правых кадра показывают инициирование и горение того же образца нанопорошка меди нагретой проволокой (фронт распространяется слева направо). Внизу каждого кадра справа указано время в минутах-секундах после извлечения из реактора.

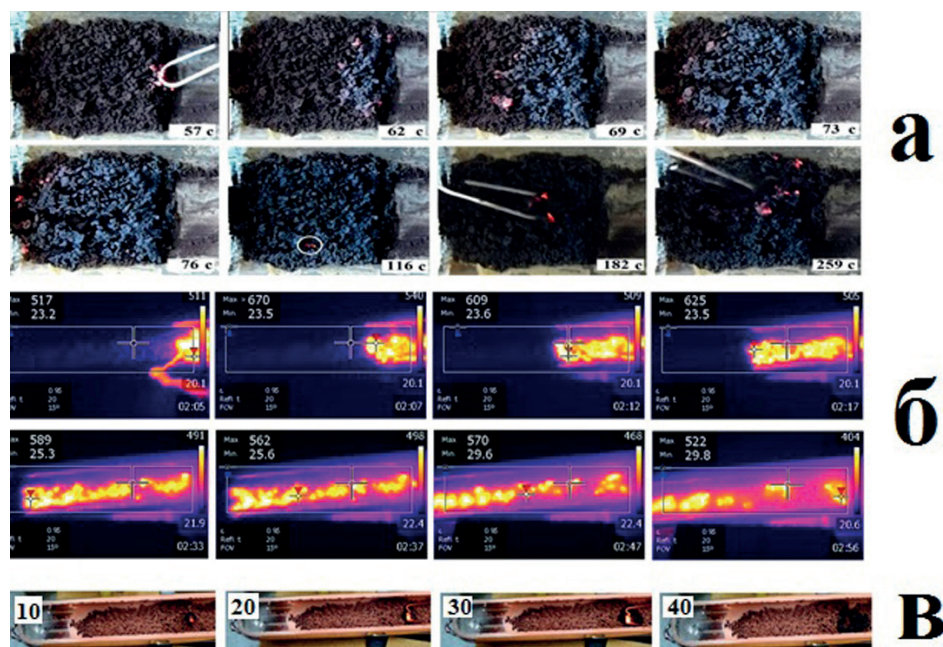


Рис. 9.2. а) Последовательности кадров видеосъемки инициированного горения в воздухе нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя), полученного из цитрата меди при 350°C. Внизу каждого кадра справа указано время в секундах после извлечения лодочки с порошком из реактора.

б) Последовательности кадров инфракрасной видеосъемки инициированного горения в воздухе нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя), полученного из цитрата меди при 350°C. Внизу каждого кадра справа указано время в минутах-секундах после извлечения лодочки с порошком из реактора.

в) Последовательности кадров видеосъемки инициированного горения в воздухе нанопорошка меди (2-миллиметровая толщина слоя), полученного из формиата меди при 250°C. В левом верхнем углу каждого кадра указано время в секундах после извлечения лодочки с порошком из реактора.

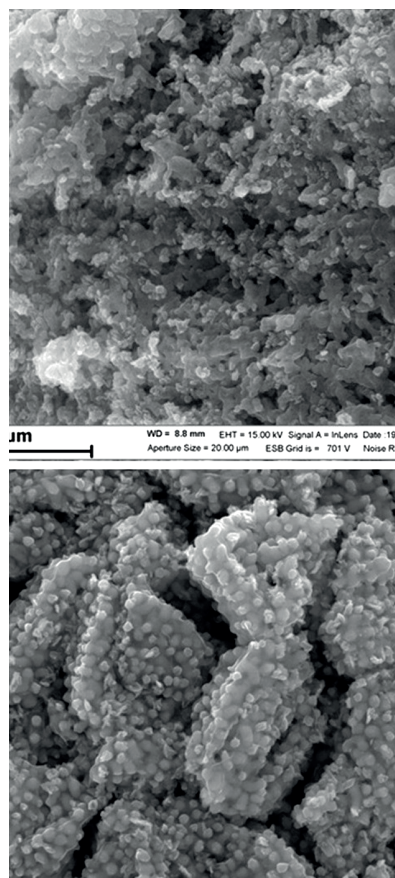


Рис. 9.3. Микрофотографии нанопорошков меди, полученных методом химической металлургии (пассивация в течение 30 мин.) (а) и термическим разложением цитрата меди (б, в).

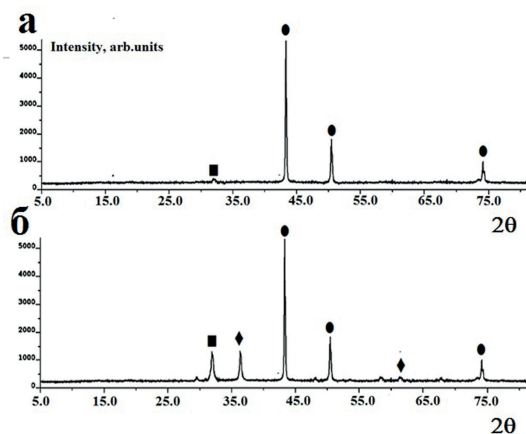


Рис. 9.4. Данные рентгенофазового анализа нанопорошков меди, полученных а) из цитрата меди, б) методом химической металлургии (образец толщиной 2 мм, пассивация в течение 30 мин.). Кружки – Cu, ромбы – Cu_2O , квадраты – CuO .

§ 10. Горение нанопорошков вольфрама

Наноматериалы на основе вольфрама имеют преимущества как эмиттеры электронов. Элементы фотокопировальных устройств, лазерных принтеров и воздухоочистителей, зарядных устройств, наноустройств, имеющие химические датчики, биомедицинских датчиков, антистатических покрытий могут быть изготовлены из наноразмерных порошков, включающих вольфрам.

Наноматериалы на основе вольфрама используются в электронно-лучевых трубках, дисплеях, рентгеновских анодах, клистродах, магнетронах для микроволновых печей [121]. В данном параграфе представлены результаты по исследованию температурных режимов синтеза нанопорошка вольфрама с различной кристаллической структурой, определению оптимальных режимов пассивации и изучению закономерностей воспламенения и горения нанопорошка, полученного в различных условиях [122].

Стабильная кристаллическая структура вольфрама (β -W) является кубической гранецентрированной. Существует метастабильная форма вольфрама (β -W), которая обладает кубической кристаллической структурой A-15, содержащей восемь атомов на элементарную ячейку [123]. Вольфрам (β -W) проявляет гигантский спиновый эффект Холла, что делает этот материал очень перспективным в спиновой электронике. Это раздел квантовой электроники, занимающийся изучением спинового токопереноса (спин-поляризованного транспорта) в твердотельных веществах, где наряду с зарядом спин электрона представляет собой активный элемент для хранения и передачи информации, формирования интегральных и функциональных микросхем, конструирования новых магнето-оптоэлектронных приборов [124–126]. Спиновый эффект Холла рассматривается как перспективный механизм для генерации спин-поляризованного тока, не требующий использования магнитного поля или ферромагнитных материалов [127]. Вольфрам β -W, с его гигантским спиновым эффектом Холла, находится среди материалов с самой высокой эффективностью в преобразовании электрического тока в ток спинов, что принято как прототип в дизайне устройств спиновой электроники [128, 129].

Хотя β -W был обнаружен более чем 60 лет назад [130], не было понимания механизма образования β -W. Было показано, что образование β -W чувствительно к параметрам осаждения, таким как давление инертного газа и наличие примеси кислорода, но эмпирические модели, которые могли бы описать связь между механизмом образования β -W и параметрами осаждения, отсутствуют. В частности, все еще обсуждается роль примеси кислорода [128, 129], поскольку предположено, что β -W является нестехиометрическим оксидом с формулой W_3O , при этом известно, что кислород в пленках β -W имеет нулевую валентность, т. е. β -W является аллотропом α -W [131].

Целью настоящего параграфа является установление режимов горения и пассивации нанопорошков вольфрама, а также режимов синтеза нанопорошков методом химической металлургии [132] с целью определения температурных интервалов образования α -W и β -W. Осуществлена частичная характеристика синтезированных нанопорошков W. В экспериментах ис-

пользовали образцы WO_3 с различной удельной поверхностью: $2\text{ м}^2/\text{г}$ (WO_3 (1), ИСМАН), $11\text{ м}^2/\text{г}$ (WO_3 (2), Новосибирск, <http://редкийметалл.рф>), $0.8\text{ м}^2/\text{г}$ (WO_3 (3), Великобритания Cat No. B1188).

Кварцевую лодочку с порошком триоксида вольфрама WO_3 1–3 мм толщиной устанавливали внутри цилиндрического кварцевого реактора и помещали в печь нагретую до $450\div 650^\circ\text{C}$ на 2–5 ч. при продуве водорода через реактор (рис. 4.1). Кварцевая лодочка была снабжена термопарой хромель + алюмель (диаметр 0.3 мм), помещенной в порошок; термопара не касалась стенок лодочки. В ряде опытов реактор после синтеза и охлаждения до комнатной температуры помещали во внешнюю ванну криостата НААКЕ-Q (Германия), охлаждали до $0\div -35^\circ\text{C}$ в потоке аргона с использованием этилового спирта как хладоагента [83]. После достижения необходимой температуры поток аргона заменяли потоком сухого воздуха для пассивации нанопорошка. Для осушки воздух пропускали через колонку с твердой щелочью (KOH) длиной 0.6 м и витки гибкого шланга, помещенного во внутреннюю ванну криостата. Разогрев порошка после замены газовых потоков указывал на начало процесса взаимодействия с воздухом. Если воспламенение происходило, то поверхность образца изменяла черный цвет на желто-зеленый (WO_3 желто-зеленый). Если воспламенение отсутствовало в течение 30 мин., поток воздуха заменяли потоком аргона, и реактор нагревали до комнатной температуры.

Тогда кварцевую лодочку с пассивированным порошком извлекали из реактора и сразу помещали на никелевую фольгу, чтобы избежать воспламенения. Затем никелевую фольгу с нанопорошком помещали на предметный столик для видеозаписи. Процесс извлечения лодочки и размещения нанопорошка на столе занимал около 5 с.

В другой серии экспериментов пассивацию нанопорошка W проводили при 20°C в течение 1 часа в потоке аргона, содержащего 3% воздуха.

Для установления режимов горения нанопорошков W использовали цветную видеокамеру Nikon 1 (30 кадров в секунду) и инфракрасную камеру Flir-60 (360 кадров в секунду, $320\times 240\text{ pix}$, интервал чувствительности $8\text{--}14\text{ }\mu\text{m}$). Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН 3М (Россия) с координатно-чувствительным детектором. Измерение величин удельной поверхности осуществляли с помощью анализатора Sorbi-M методом БЭТ.

Нанопорошки, полученные методом химической металлургии при 480°C из всех трех используемых исходных порошков WO_3 , пирофорны. Типичные последовательности видеок кадров самовоспламенения и горения в воздухе синтезированного нанопорошка из (WO_3 (1), 2-мм толщина слоя), представлены на рис. 10.1 а.

На рис. 10.1 б представлены последовательности ИК-видеокадров горения в воздухе нанопорошка (исходный порошок WO_3 (1), 2-миллиметровая толщина), полученного в тех же условиях. Как видно из рис. 10.1, фронт горения возникает у кромки образцов и распространяется к центру засыпки. Максимальная температура горения превышает 670°C . Таким же образом горят порошки, полученные из образцов WO_3 (2) и WO_3 (3).

Нанопорошки $\alpha\text{-W}$, полученные при 640°C из всех используемых исходных порошков WO_3 не пирофорны, т.к. при температуре 20°C на воздухе

не самовоспламеняются. Саморазогрев образцов, извлеченных из реактора сразу после синтеза не приводит к распространению фронта пламени, однако после завершения стадии саморазогрева и охлаждения образцов до комнатной температуры горение любого образца нанопорошка W можно инициировать нагретой проволокой. При инициировании нагретой проволокой режим горения нанопорошка α -W, как видно из рис. 10.2 а, является неоднородным (finger-like). Последовательность кадров инфракрасной видеосъемки саморазогрева в воздухе образцов нанопорошка α -W (начальная температура 20°C) различной толщины (1, 2, 3-мм, слева направо) полученных методом химической металлургии при 640°C, приведена на рис. 10.2 б (2 левых кадра).

Саморазогрев образцов, извлеченных из реактора сразу после синтеза (рис. 10.2 б, 2 левых кадра), не приводит к распространению фронта пламени, однако после завершения стадии саморазогрева и охлаждения образцов до комнатной температуры горение любого образца нанопорошка W можно инициировать нагретой проволокой (два правых кадра на рис. 10.2 б). Как видно из рис. 10.2 б, инициированный образец горит неоднородно, максимальная температура образца на «кончике пальца (finger)» превышает 670°C.

Зависимости разогрева нанопорошка W, полученного при 480°C из оксида вольфрама марки 1, от времени в течение пассивации в потоке сухого воздуха при начальных температурах -34°C (квадраты), -30°C (жирные кружки) и -24°C (кружки) представлены на рис. 10.3. Нулевое время соответствует моменту замены потока аргона пассивирующим потоком сухого воздуха. Как видно из рисунка, максимальный разогрев при начальной температуре пассивации -24°C составляет 170°C, в этом случае цвет образца изменяется на желтый; разогрев при -30°C составляет ~20°C, разогрев при -35°C составляет ~0°C; в обоих случаях образцы не изменяют цвет.

Сравнительно малые величины разогрева при $T_0 = -30^\circ\text{C}$, вероятно, связаны с выделением тепла при пассивации наночастиц вольфрама. Однако, в отличие от нанопорошков железа и никеля, такой способ обработки полученных нанопорошков не обеспечивал пассивации нанопорошка W, т.к. образец самовоспламеняется при контакте с воздухом. Воспламенения нанопорошка удавалось избежать, если сразу после извлечения из реактора его помещали на фольгу из никеля. Таким образом, пассивация при температурах ниже нуля оказалась неэффективной без дополнительного отвода тепла в металлическую фольгу. Поэтому в основной серии экспериментов пассивацию проводили при комнатной температуре в течение 1 часа в потоке аргона, содержащего 3% воздуха. Эта процедура исключала самовоспламенение нанопорошка при контакте с воздухом.

Для всех трех использованных прекурсоров удельные площади поверхности нанопорошков, определенные методом БЭТ, как для полученных при 480°C (пассивированных), так и при 640°C (не пассивированных), составили $15 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$ и $9 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Для всех трех использованных прекурсоров рентгенофазовый анализ нанопорошков W, полученных при 640°C, показал, что они содержат только α -W (рис. 10.4а). Пассивированные нанопорошки, полученные при 500°C из оксида вольфрама марки 1 и 2, содержат α -W, β -W и $\text{WO}_{2.9}$ (рис. 10.4 б).

Приведем основные результаты данного параграфа.

Нанопорошки вольфрама синтезированы восстановлением триоксида вольфрама водородом (метод химической металлургии) при $440\div 640^\circ\text{C}$ из образцов с различной удельной поверхностью: $2\text{ м}^2/\text{г}$ (1), $11\text{ м}^2/\text{г}$ (2), $0.8\text{ м}^2/\text{г}$ (3). Показано, что нанопорошок W, синтезированный при 640°C для всех трех использованных прекурсоров является непирофорным $\alpha\text{-W}$. Его горение может быть инициировано внешним источником; горение развивается в пространственно неоднородном режиме. Нанопорошок, синтезированный при 480°C из оксида вольфрама марки 1 и 2, является смесью $\alpha\text{-W}$, $\beta\text{-W}$ и $\text{WO}_{2.9}$; этот порошок пирофорен. Установлено, что пассивированный нанопорошок W, синтезированный при 480°C из оксида вольфрама марки 3, является $\beta\text{-W}$ со следами WO_3 и $\text{WO}_{2.9}$. температурный интервал синтеза $\beta\text{-W}$, полученного в работе, очень узкий: $470\div 490^\circ\text{C}$.

Удельная поверхность нанопорошков $\alpha\text{-W}$ составляет $10\pm 2\text{ м}^2/\text{г}$; у смеси $\beta\text{-W}$ со следами WO_3 и $\text{WO}_{2.9}$ она составляет $18\pm 1\text{ м}^2/\text{г}$. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков вольфрама, полученных при различных температурах.

Рисунки к § 10

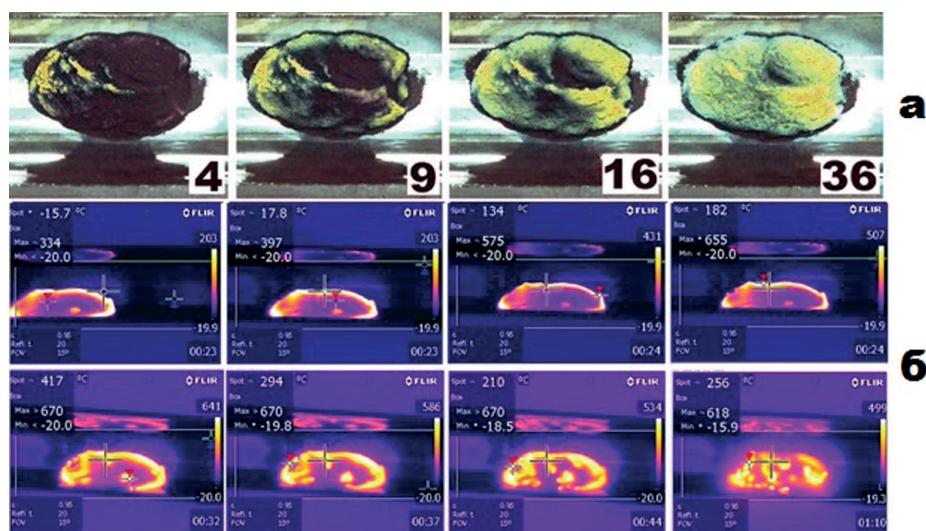


Рис. 10.1. а) Горение в воздухе нанопорошка, полученного методом химической металлургии при 480°C (образец 1, 2-мм толщина); 20°C , 30 кадров в секунду. Внизу справа на каждом кадре время в секундах после включения режима видеосъемки.

б) Последовательность кадров инфракрасной видеосъемки горения в воздухе нанопорошка (образец 1, 2-мм толщины), полученного методом химической металлургии при 480°C , начальная температура 20°C , 30 кадров в секунду. Внизу справа на каждом кадре время (минуты-секунды) после включения режима видеосъемки.

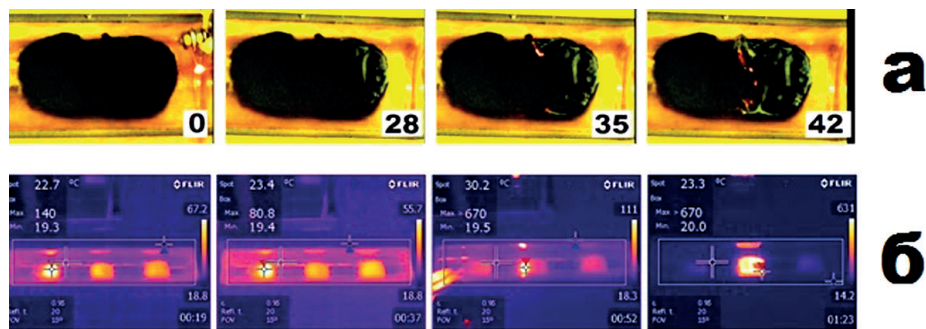


Рис. 10.2 а) Иницированное горение в воздухе нанопорошка W (исходный порошок марки (1)), полученного методом химической металлургии при 640°C (образец 2-мм толщины). Начальная температура 20°C. Внизу справа на каждом кадре время в секундах после иницирования.

б) Последовательность кадров инфракрасной видеосъемки саморазогрева в воздухе образцов нанопорошка α -W (начальная температура 20°C) различной толщины (1, 2, 3-мм, слева направо), полученных методом химической металлургии при 640°C (два левых кадра). Два правых кадра – иницированное горение центрального образца толщиной 2 мм. Внизу справа на каждом кадре время (минуты-секунды) после включения режима видеосъемки.

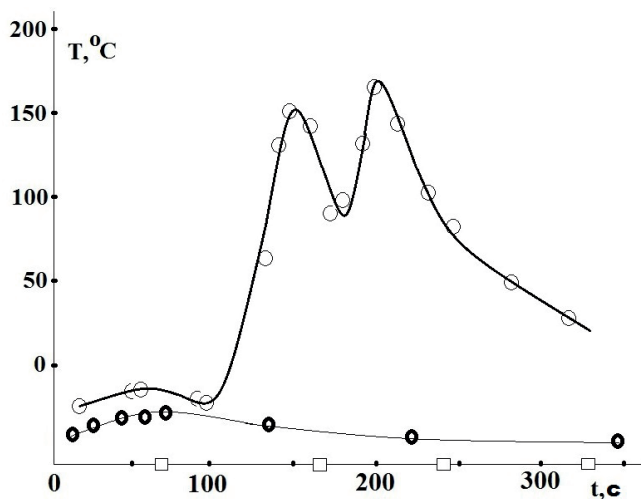


Рис. 10.3 Зависимость разогрева образца от времени в течение пассивации при -34°C (квадраты), -30°C (жирные кружки) – 24°C (кружки). Нулевое время соответствует моменту замены потока аргона на поток сухого воздуха

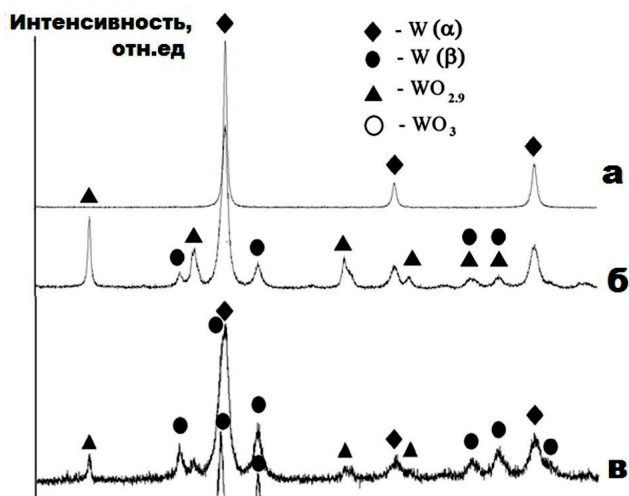


Рис. 10.4 а) Рентгенофазовый анализ нанопорошка W, полученного при 640°C и пассивированного в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при температуре 20°C (исходный порошок марки (1)).

б) Рентгенофазовый анализ нанопорошка, полученного при 500°C и пассивированного в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при температуре 20°C (исходный порошок марки (2)).

в) Рентгенофазовый анализ нанопорошка, полученного при 480°C и пассивированного в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при температуре 20°C (исходный порошок марки (2)).

г) Рентгенофазовый анализ нанопорошка W, полученного при 480°C и пассивированного в потоке аргона, содержащего 3% воздуха при температуре 20°C (исходный порошок марки (3)).

Образец нанопорошка W, полученный из оксида вольфрама марки 3 при 480°C, содержит только β -W и следы WO_{2.9} и WO₃ (рис. 9 г), наличие которых, очевидно, связано с процедурой пассивации. Следует отметить, что температурный интервал синтеза β -W, полученного в работе, очень узок: 470÷490°C, при этом в [24] оптимальная температура составила 500°C. На рис. 9 в для сравнения приведены результаты рентгенофазового анализа нанопорошка, полученного из оксида вольфрама марки 2 при 480°C. Видно, что этот нанопорошок представляет собой смесь α -W, β -W, WO₃ и WO_{2.9}. Выше 640°C получается только α -W.

§ 11. Горение компактированных образцов из нанопорошков железа

Существуют ситуации, когда проведение пассивации нанопорошка невозможно или нежелательно, хотя технические операции с нанопорошками и компактными изделиями из них необходимо осуществить. Поэтому актуальной задачей является исследование самовоспламенения и саморазогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков, разработка новых способов получения компактных изделий из нанопорошков, позволяющих обеспечивать требуемый уровень пожаровзрывобезопасности.

Литературные данные о закономерностях самовоспламенения и саморазогрева компактированных образцов из непассивированных нанопорошков довольно ограничены. Так, в работах [133] по исследованию зажигания наносистем с размерами частиц реагентов в диапазоне $40\div 80$ нм показано, что в этих случаях температуры и энергии зажигания могут быть значительно ниже, чем в смесях микропорошков ($1\div 100$ мкм).

В работе [134] исследованы особенности распространения пламени по таблеткам из смесей нанопорошков Al/CuO (т.н. нанотермиты) в зависимости от их плотности при лазерном инициировании горения. Было установлено, что менее плотные образцы (пористость 90%) воспламеняются быстрее и скорость распространения пламени в них на порядок выше, чем в более плотных образцах (пористость 50%). Эти результаты, по мнению авторов, указывают на изменение механизма горения с возрастанием плотности компактированного образца от конвективного к диффузионному. Аналогичные измерения, описанные в монографии [135], были проведены с образцами нанопорошков Al/MoO_3 ; полученные для этого нанотермита результаты качественно те же.

В данном параграфе описано обнаружение и исследование различных макрокинетических режимов взаимодействия (самовоспламенение или режим горения) компактных образцов из пиррофорных нанопорошков железа с воздухом. Также изучено влияние пористости и размера этих компактных образцов на динамику их разогрева.

Для исследования процессов разогрева, воспламенения и горения использовали нанопорошки железа, полученные химико-металлургическим методом, описанном выше. Главными стадиями синтеза металлического нанопорошка являются осаждение гидроксида металла, сушка и восстановление. После изготовления порошки обладают пиррофорными свойствами. Средний диаметр наночастиц, рассчитанный по величине удельной площади поверхности порошка, составлял 85 нм. Вскрытие сосудов с нанопорошком и все последующие операции прессования, взвешивания и измерения размеров образцов проводили в герметичном боксе (рис. 11.1), заполненном инертным газом (аргоном) и снабженным весами, прессом, измерительными инструментами, прессформами и шлюзом для смены порошков и образцов.

Концентрацию кислорода в боксе контролировали анализатором АКПМ-1–02. При открытии сосудов с порошком и в процессе прессования образ-

цов концентрация кислорода в боксе не превышала 0,1 об. %. При такой концентрации кислорода нанопорошки оставались пирофорными. Из нанопорошка железа были получены и исследованы цилиндрические образцы диаметром 5 мм, длиной $7 \div 12$ мм и плотностью $2.5\text{--}4$ г/см³. После прессования каждый образец помещали в отдельный бокс и извлекали из бокса через шлюз.

Исследование процессов разогрева, воспламенения и горения образцов проводили на воздухе. Схема эксперимента приведена на рис. 11.2. Образцы вынимали из бокса и устанавливали вертикально на подставку из нитрида бора в течение 3–5 секунд. Измерение распределения температуры по поверхности образца во времени и определение максимальной температуры в каждый момент времени проводили инфракрасной камерой Flir 60 (60 кадров/с, 320x240 pix, интервал чувствительности 8–14 μm). Для определения скорости горения (распространения реакции окисления по поверхности образцов) использовали видеокамеру SONY HDR-CX330. Динамика изменения температуры на поверхности образца также контролировалась двумя прокатанными термопарами толщиной 40 мкм, плотно касающимися боковой поверхности образца. Термопары были расположены на расстоянии 1 и 4 мм от нижнего торца образца.

Для проверки сохранения пирофорных свойств нанопорошка после манипуляций в перчаточном боксе часть порошка насыпалась в бокс с притертой крышкой, который после извлечения из бокса открывали и высыпали порошок на воздухе. Порошок распылялся в воздухе, воспламенялся и ярко горел (рис. 11.3), т.е. оставался пирофорным на протяжении всех подготовительных операций.

В первой серии экспериментов закрытые боксы с образцами после извлечения из бокса вплоть до начала эксперимента, т.е. до извлечения образцов из боксов, находились в атмосфере аргона. На рис. 11.4 представлены результаты оптической кино съемки процесса саморазогрева (внешнее инициирование отсутствует) на воздухе образца, спрессованного из непассивированного нанопорошка железа. Такой характер взаимодействия наблюдается для всех образцов, если боксы с ними хранились в атмосфере аргона. Обратим внимание на то, что разогрев образца носит неоднородный характер, хотя начинается одновременно по всей поверхности образца. Об этом свидетельствуют данные термопарных измерений (рис. 11.5 кривые 2, 3) и данные инфракрасной видеосъемки тепловизором (рис. 11.5, кривая 1).

Как видно из рис. 11.5, разогрев, начавшись одновременно в различных точках образца, в дальнейшем происходит с различной скоростью и в процессе разогрева достигаются различные максимальные температуры. Причиной неоднородности разогрева образца являются как лучшие условия для подвода окислителя у верхнего торца (нижний торец находится на газонепроницаемой подложке), так и потери тепла в массивную подложку. Другой причиной неоднородности разогрева является неравномерность плотности образца по высоте.

Известно, что при прессовании длиномерных образцов (длина которых превышает диаметр больше чем в 2 раза) может наблюдаться неравномерность плотности и, следовательно, пористости по длине прессовки. Наибо-

лее плотная часть образца расположена со стороны подвижного (в нашем случае верхнего) пуансона. Как показали эксперименты, неравномерность плотности сказывается на динамике разогрева пиррофорных образцов. Распределение плотности по длине компактных образцов диаметром 5 мм (длина 11,6 мм, средняя плотность 2,87 г/см³) показано на рис. 11.6. Как видно из рис. 11.6, отличие плотности верхнего и нижнего конца для образца диаметром 5 мм составляет 0,57 г/см³, т.е. 20% от средней плотности образца. Измерения проводились следующим образом: образец предварительно взвешивали на аналитических весах и измеряли его длину с точностью до 0,1 мм, затем он фиксировался в специальной форме и послойно шлифовался. После чего снова фиксировались масса и длина оставшейся части образца и рассчитывалась плотность удаленной части.

Данные инфракрасной видеосъемки показали, что практически на всех этапах взаимодействия максимальная температура находится вблизи верхнего торца образца (см. рис. 11.7). Напомним, что при визуальном анализе данных инфракрасной видеосъемки следует учитывать особенности обработки изображений инфракрасной камерой Flir 60: область с максимальным значением температуры в данный момент времени имеет одинаковую яркость для всех кадров. Малый крест на кадрах показывает местоположение области с максимальной температурой. Значение этой температуры показано вверху кадра.

На основании полученных нами в предыдущих параграфах этой главы данных можно было ожидать, что процесс взаимодействия образца с воздухом носит поверхностный характер, а во внутренних слоях образца останется непрореагировавший нанопорошок. Для проверки этого предположения анализировали излом образца после остывания. На рис. 11.8 показаны фотографии излома и фрагмента излома образца.

На изломах образцов видны две области, отличающиеся цветом. Поверхностный более темный слой согласно РФА в отличие от центральной области содержит значительное количество оксидов железа. Эти результаты непосредственно свидетельствуют о поверхностном характере горения образца. Толщина поверхностного (окисленного) слоя составляет около 0,35 мм.

Следует также отметить, что уменьшение относительной плотности образцов от 3,84 г/см³ до 3,22 г/см³ приводит к повышению максимальной температуры саморазогрева по данным термпарных измерений от 290 °С до 385 °С, что свидетельствует о том, что процесс окисления лимитируется диффузионным подводом окислителя внутрь образца. Эти результаты находятся в качественном согласии с выводами теоретического анализа, в соответствии с которыми зависимость безразмерной максимальной температуры в диффузионно-контролируемой волне превращения θ_{fr} зависит от определяющих параметров процесса следующим образом:

$$\theta_{fr} = \frac{\eta_{1,k}}{\gamma\nu} \left/ \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\eta_{1,k}}}{\sqrt{Lev}} \right) \right.$$

$$\text{Где } \theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0), \quad \gamma = \frac{c_c RT_0^2}{EQ} \frac{\rho_c}{\rho_g a_0}, \quad \eta_1 = \frac{\rho_{c0} - \rho_c}{\rho_{c0}}, \quad Le = \frac{D_{ef}}{a_c}, \quad v = \bar{v} \frac{\rho_g a_0}{\rho_c}.$$

Здесь размерные величины: a_0 – исходная концентрация газообразного окислителя; ρ_{c0}, ρ_c – исходное и текущее содержание конденсированного вещества в единице объема; ρ_g – плотность газовой фазы; c_c – теплоемкость конденсированного вещества; R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации гетерогенной реакции; Q – тепловой эффект гетерогенной реакции, отнесенный к единице массы окислителя, a_c – коэффициент температуропроводности конденсированной фазы; D_{ef} – эффективный коэффициент диффузии окислителя; \bar{v} – количество конденсированной фазы на грамм окислителя. Безразмерные переменные и параметры: θ – температура; θ_{in} – начальная температура засыпки, равная температуре окружающей среды; η_1 – глубина превращения конденсированного вещества; $\eta_{1,k}$ – максимальная степень превращения конденсированного вещества; η_n – начальная глубина превращения окислителя внутри засыпки (введенная для удобства численного счета и не влияющая на его результат); Le – аналог параметра Льюиса для окислителя; γ, v – параметры.

В соответствии с приведенным выше выражением температура в зоне реакции возрастает с увеличением эффективного коэффициента диффузии D_{ef} , величина которого возрастает с увеличением пористости образца.

В другой серии экспериментов образцы из непассивированного нанопорошка железа также прессовали в атмосфере аргона, однако после извлечения из бокса закрытые бюксы с образцами находились в воздушной атмосфере. Эксперименты показали, что режимы взаимодействия образцов с воздухом после извлечения их из бюксов зависят от длительности t нахождения бюксов на воздухе. Так, первый образец (t меньше 4 мин.) вел себя так же, как образцы из первой серии экспериментов. Т. е. происходил саморазогрев образцов, и они меняли свой цвет (см. рис. 11.4). Следующий образец, находившийся в бюксе на воздухе 10 мин. после извлечения на воздух, разогревался до 55 °С и не менял свой цвет. Образцы, находящиеся в бюксе на воздухе больше 20 мин., после извлечения из бюкса не разогревались и не меняли свой цвет. Следовательно, этого времени достаточно, чтобы произошла пассивация образцов.

Последовательность проведения экспериментов с образцами разных диаметров была следующей: первыми доставались образцы диаметром 5 мм, затем 7 мм, и 10 мм – в последнюю очередь. Интервал времени между отдельными экспериментами составлял 5–10 мин. В соответствии с результатами предварительных экспериментов 5-мм образцы не разогревались совсем. 7-мм образцы вели себя следующим образом: первый воспламенился с задержкой (частично пассивированный образец), второй, который достали следом за ним через 5 мин., не разогревался. 10-мм образец, который доставали последним, воспламенился с небольшой задержкой. Такое поведение образцов имело место в нескольких последовательных сериях опытов.

Проведенные эксперименты показали, что если температура саморазогрева превышала отметку в 100 °С, то затем происходило воспламенение образцов указанных диаметров. При помещении образцов в печь, нагретую

до 100 °С, пассивированный образец диаметром 5 мм не воспламенялся, а для образцов диаметрами 7 мм и 10 мм наблюдался разброс температур воспламенения, что указывало на неполную пассивацию внутренней части этих образцов.

Температуру 100 °С принимали за температуру воспламенения. Прием за время задержки самовоспламенения время саморазогрева образцов до 100 °С с момента установки образца на подложку. Тогда можно оценить влияние на процесс воспламенения времени нахождения бьюсков с образцами в воздухе по разнице времени разогрева до 100 °С частично пассивированных и непассивированных образцов. Непассивированные образцы – это образцы, которые использовались в первой серии экспериментов, т.е. находились в закрытых бьюксах после извлечения из бокса в атмосфере аргона. На рис. 11.9 показано изменение во времени максимальной температуры разогрева частично пассивированных и непассивированных образцов диаметром 7 мм. Как видно из рисунка, процесс разогрева носит подобный характер и отличается только длительностью задержки самовоспламенения. Определенная по данным рис. 11.9 разница в длительности задержек самовоспламенения составляет около 50 с. Определенная аналогичным образом разница в длительностях задержек самовоспламенения для 10-мм образцов составляет 14 секунд.

Для проверки гипотезы о том, что в процессе нахождения бьюсков на воздухе произошла именно пассивация с сохранением химической активности, а не полное окисление образцов, были проведены следующие эксперименты. Образцы, которые после извлечения из бьюкса не разогревались, поджигали с верхнего торца вольфрамовой спиралью (рис. 11.10). Этот локальный разогрев приводил к распространению по образцу волны горения. Т.к. в процессе окисления поверхность образца меняла свой цвет, то скорость горения определяли с помощью покадровой обработки данных видеосъемки. Как видно из Рис. 11.10, от верхнего торца образца распространяется вниз волна горения приблизительно с постоянной скоростью. Типичные значения скорости горения составляют $V \approx 0.025\text{--}0.04$ см/с.

Ранее аналогичные результаты были получены для засыпок из пассивированных нанопорошков железа. Оказалось, что локальный разогрев спиралью приводил к распространению по поверхности засыпки волны реакции. Качественное совпадение наших результатов с полученными ранее результатами является дополнительным доказательством того факта, что в процессе нахождения бьюсков на воздухе произошла пассивация образца.

Одновременно проводилась видеосъемка инфракрасной камерой динамики изменения температурного поля образца при распространении фронта горения. Видеосъемка показала, что максимальная температура практически все время находится вблизи верхнего торца образца. Этот результат позволяет сделать вывод о том, что процесс взаимодействия не заканчивается во фронте горения и само горение носит поверхностный характер, что подтверждают данные РФА.

Для подтверждения поверхностного характера взаимодействия при саморазогреве на воздухе (непассивированные образцы) и объемного при пассивации центральные и поверхностные области для каждого образца

анализировали отдельно (рис. 11.11). Изображения поперечного сечения образцов на рис. 11.11 позволяет понять, как проводилось деление образца на центральную и поверхностную области. Цифры на рисунках поперечного среза соответствуют номеру рентгенограммы.

Как видно из рис. 11.11, для образцов после саморазогрева содержание фазы Fe_3O_4 в центральной части образца (рис. 11.8, кр. 1) существенно меньше, чем для поверхностной области (рис. 11.8, кр. 2). Эти результаты непосредственно свидетельствуют о поверхностном характере взаимодействия образцов с воздухом при саморазогреве. Для пассивированных образцов содержания фазы Fe_3O_4 в центральной и поверхностной частях образца (рис. 11.11, кр. 3, 4) практически совпадают, что позволяет говорить об объемном характере процесса пассивации. Для оценки термической стабильности компактные образцы диаметром 5 мм после пассивации помещались в печь и выдерживались в течение 60 мин. при температуре 110 °С на воздухе. После извлечения из печи был проведен РФА образцов, который показал, что никаких изменений в фазовом составе не происходит. Следовательно, пассивированные таким образом (непирофорные) компактные образцы из нанопорошка железа можно хранить на воздухе в широком интервале температур без дополнительного окисления.

Исследование методом СЭМ (микроскоп Ultra Plus фирмы Carl Zeiss (Германия) микроструктуры поперечного излома цилиндрического образца после самовоспламенения или горения показало, что она представляет собой скопление агломератов нанопорошка железа. Анализ микроструктуры излома отдельного агломерата в приповерхностной области образца (толщина 300÷500 мкм) обнаружил на поверхности агломератов беспористый слой («корку») толщиной около 300 нм. В центральной части образца на поверхности агломератов отсутствует плотная «корка», наблюдается лишь небольшое увеличение плотности на глубину примерно одной частицы (100 нм). Внутренняя структура агломератов, как в приповерхностной области образца, так и центральной части, не имеет отличий и характеризуется практически одинаковым содержанием кислорода.

Агломераты имеют форму «черепков» (рис. 11.12), т.е. частей сфер неровной формы.

Интегральный энергодисперсионный анализ (ЭДА) с поверхности излома показал более высокое содержание кислорода в приповерхностном слое образца толщиной около 300÷500 мкм. При анализе экспериментальных данных ЭДА следует учитывать тот факт, что анализировался поперечный излом образца, а не шлиф. Поэтому результаты ЭДА носят скорее качественный, а не количественный характер и дают представление о соотношении содержания кислорода в различных областях образца и распределении его внутри и на поверхности отдельного агломерата. Среднее содержание кислорода в приповерхностной области образца составляет 45÷50 ат. %, в центральной части образца около 20 ат. %.

На рис. 11.12 d, с представлена микроструктура излома отдельного агломерата в приповерхностной области образца, на которых видно наличие беспористого слоя на поверхности агломератов («корки») толщиной около 300 нм. По-видимому, формирование плотной оксидной пленки на поверх-

ности агломератов препятствует диффузии кислорода внутрь агломерата и дальнейшему окислению нанопорошка железа. Внутренняя часть агломерата представляет собой пористое скопление связанных между собой частиц железа размером около 100 нм.

На рис. 11.13 представлена микроструктура внутренней части образца. Согласно локальному ЭДА, содержание кислорода на поверхности агломератов в центральной части образца составляет 15÷20 ат. %, внутри агломератов около 5 ат. %. На поверхности агломератов образца отсутствует плотная «корка», характерная для приповерхностной части образца. Наблюдается лишь небольшое увеличение плотности на глубину примерно одной частицы. Внутренняя часть агломератов не имеет отличий от аналогичных агломератов в приповерхностной части образца.

По-видимому, поры между агломератами служат основным транспортными путями, по которым внутрь образца проникает воздух, при этом окисляя поверхность агломератов. Во внутреннюю часть образца попадает меньше кислорода, чем в приповерхностную часть, вследствие этого окисление и пассивация порошка происходит медленнее, не приводя к образованию плотных оксидных слоев. При этом происходит диффузия кислорода внутрь агломератов и окисление наночастиц железа.

Далее исследовали микроструктуру поперечного излома цилиндрического образца после горения и остывания. На рис. 11.14 приведена микроструктура поперечного излома образца, который поджигали с верхнего торца вольфрамовой спиралью. Этот образец после извлечения из бокса не разогревался. В структуре поперечного излома образца присутствует приповерхностная область толщиной около 300÷400 мкм с более высоким средним содержанием кислорода (до 45 ат. %) по сравнению с центральной частью образца (около 25 ат. % O_2).

В приповерхностной области агломераты покрыты оксидной «коркой» толщиной около 300÷400 нм (рис. 11.14 d, c). Содержание кислорода в «корке» до 60 ат. %, внутри агломерата 15÷30 ат. %. ЭДА микроструктуры внутренней части образца показал, что содержание кислорода в среднем составляет 25 ат. %. На поверхности агломератов во внутренней части образца толщина окисленного слоя («корки») не превышает размера одной частицы, из которых состоят агломераты.

Данные РФА образцов после саморазогрева и поджига показали, что в обоих случаях помимо фазы железа присутствует фаза оксида железа Fe_3O_4 . В образце, на котором наблюдался саморазогрев, доля оксидной фазы значительно ниже, чем у образца после поджига, что коррелирует с данными ЭДА, полученными при СЭМ.

Резюмируем полученные результаты.

Исследованы закономерности саморазогрева компактных образцов диаметром 5, 7 и 10-мм из пиррофорных нанопорошков железа.

1. Показано, что максимальная температура саморазогрева для образцов из нанопорошков железа одинаковой плотности практически не зависела от диаметра образцов и составляла 450÷480 °С. Показано, что разогрев образца из непассивированного нанопорошка железа имеет неоднородный характер, хотя начинается одновременно по всей поверхности образца.

2. Установлено, что максимальная температура саморазогрева уменьшается с увеличением относительной плотности образцов, что свидетельствует о том, что процесс окисления лимитируется диффузионным подводом окислителя.

3. Показано, что процесс взаимодействия образцов с воздухом носит поверхностный характер.

4. Получено качественное согласие результатов теоретического анализа с экспериментальными данными.

5. Показано, что для сохранения пирофорности образцов из нанопорошков железа в емкостях с притертой крышкой, эти емкости должны находиться в атмосфере инертного газа.

6. Установлена зависимость режима взаимодействия образцов с воздухом от длительности нахождения бьюсков на воздухе.

7. Экспериментально установлена возможность пассивации образцов из нанопорошка железа при нахождении бьюсков на воздухе. Время, необходимое для пассивации, возрастает с увеличением диаметра образцов. Эксперименты показали, что пассивированные компактные образцы сохраняют свою химическую активность, например, их можно воспламенить вольфрамовой спиралью.

8. Установлено, что при помещении образцов в печь, нагретую до 100 °С, пассивированный образец диаметром 5 мм не воспламеняется. Выдержка образца диаметром 5 мм на воздухе в течение часа при 110 °С не приводит к возгоранию или изменению его фазового состава. Для образцов диаметрами 7 мм и 10 мм наблюдается разброс температур воспламенения, указывая на неполную пассивацию внутренней части этих образцов.

Полученные результаты означают, что оптимальным способом получения компактных образцов из нанопорошков железа при максимальном сохранении уникальных физико-химических свойств нанопорошка, является прессование нанопорошка железа, полученного химико-металлургическим способом, в аргоне в таблетки диаметром 5 мм и высотой 5 мм (последнее обеспечивает постоянство плотности образца) и выдерживание их в бьюсках с притертой пробкой в течение 20 мин. на воздухе. Все операции следует проводить при комнатной температуре.

Рисунки к § 11

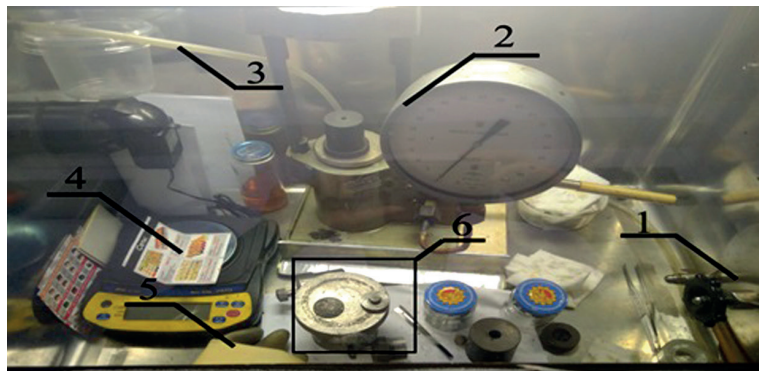


Рис. 11.1. Общий вид установки для получения компактных образцов внутри герметичного бокса: 1 – шлюз, 2 – пресс, 3 – выход на анализатор кислорода, 4 – цифровые весы, 5 – перчатки, 6 – набор прессформ.

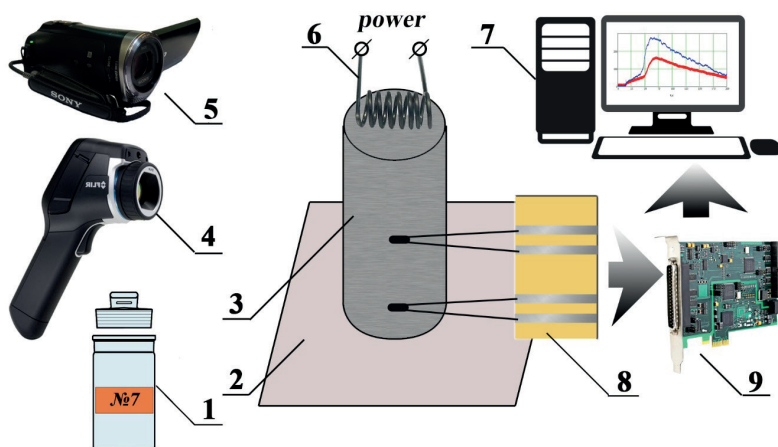


Рис. 11.2. Схема эксперимента по изучению динамики разогрева образцов на воздухе: 1 – бокс с компактным образцом после извлечения из бокса, 2 – подложка из нитрида бора, 3 – исследуемый образец, 4 – тепловизор Flir E60, 5 – цифровая видеокамера, 6 – вольфрамовая спираль, 7 – ПК для записи данных, 8 – контактная площадка с зафиксированными термопарами, 9 – АЦП.

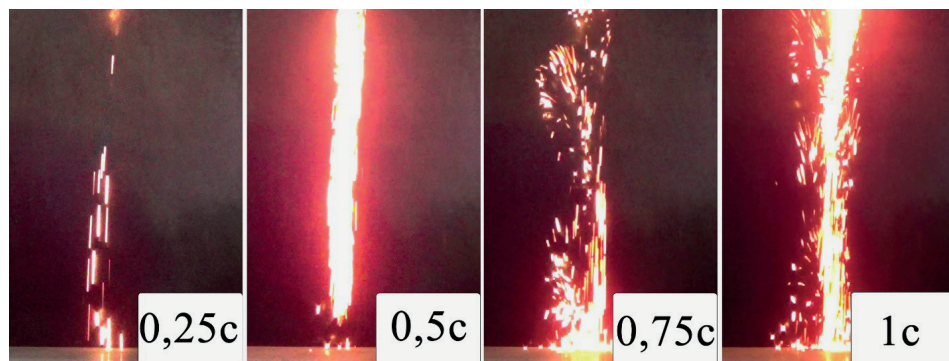


Рис. 11.3. Последовательные кадры видеосъемки горения исходного нанопорошка железа на воздухе

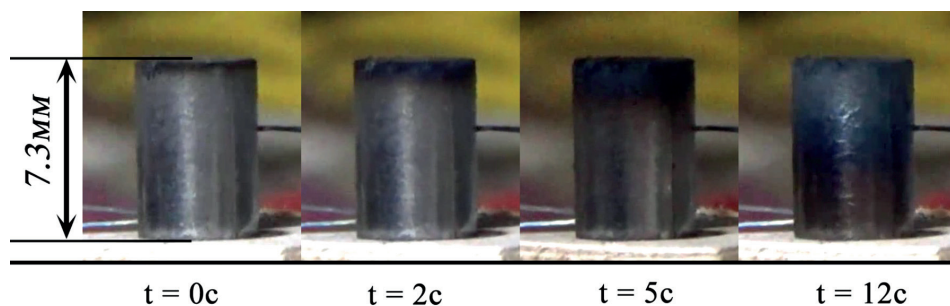


Рис. 11.4. Кадры видеосъемки образца при саморазогреве

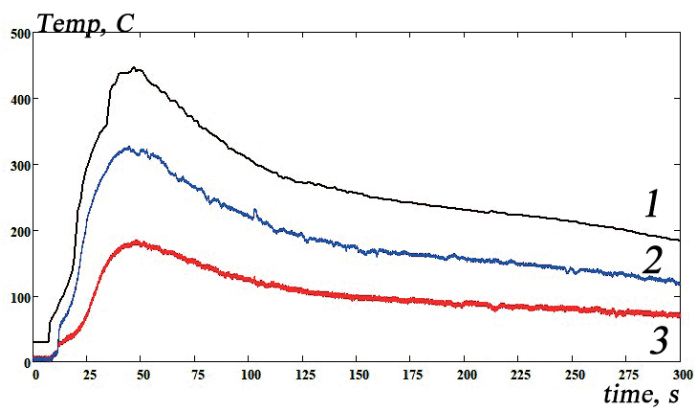


Рис. 11.5. Изменение температуры во времени в различных точках образца. 1 – данные инфракрасной видеосъемки тепловизором, 2,3 – термопарные измерения

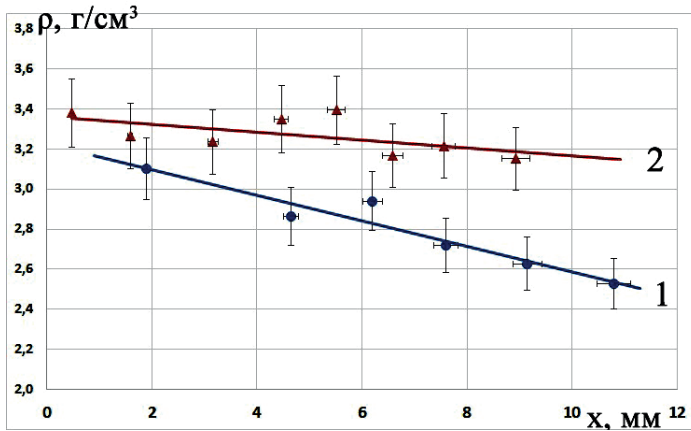


Рис. 11.6. Распределение плотности по длине компактных образцов различного диаметра: 1. Диаметр 5 мм, 2. – 10 мм

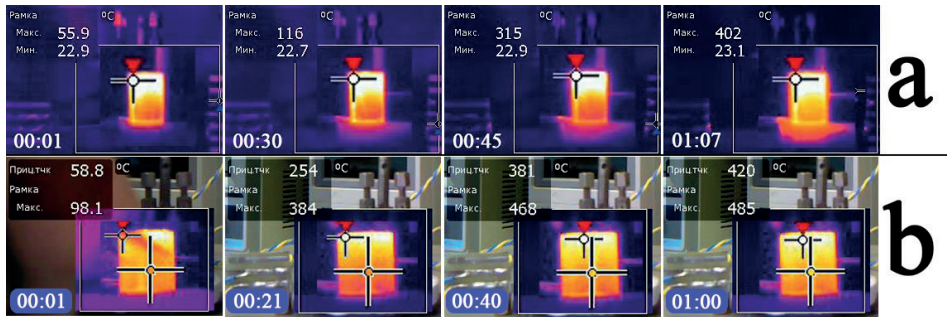


Рис. 11.7. Последовательность кадров тепловизионной (ИК) съемки образцов диаметром 5 мм (а) и 10 мм (б). Менее плотный торец находится сверху. В (б) при съемке использовался режим «картинка в картинке» для синхронизации видеозаписи с термопарными измерениями

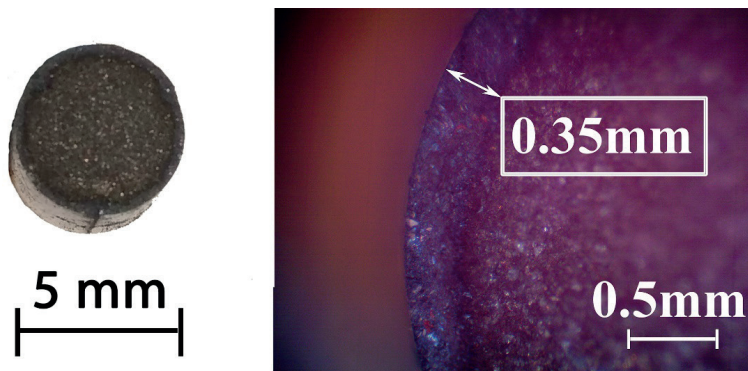


Рис. 11.8. Внешний вид излома образца диаметром 5 мм после остывания. Фотографии сделаны при различном увеличении

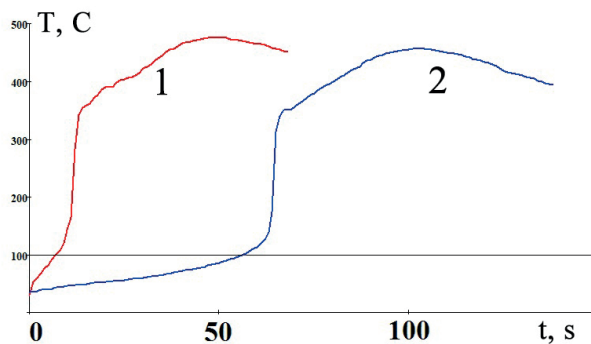


Рис. 11.9. Динамика разогрева образцов диаметром 7 мм без пассивации (1) и частично пассивированного (2)

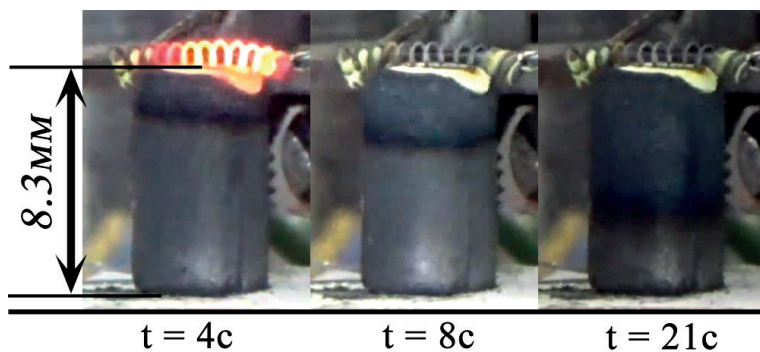


Рис. 11.10. Кадры видеосъемки процесса инициированного горения образца, находившегося на воздухе больше 20 мин. (плотность $3,07 \text{ г/см}^3$)

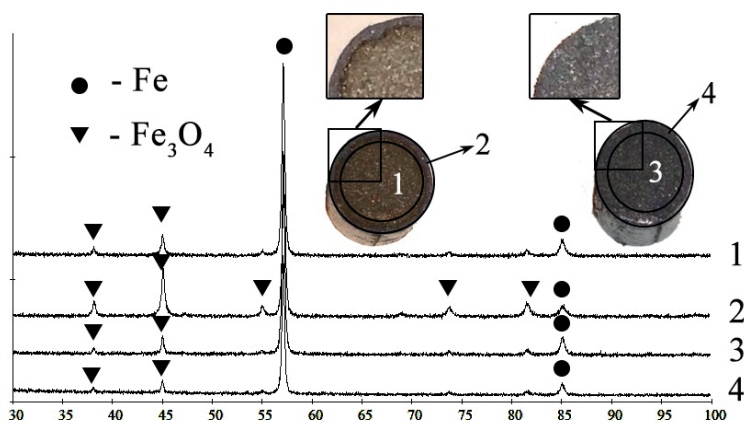


Рис. 11.11. РФА образцов диаметром 5 мм после саморазогрева и «пассивации»:
1 – центральная часть образца после саморазогрева;
2 – поверхностный слой образца после саморазогрева;
3 – центральная часть пассивированного образца;
4 – поверхностный слой пассивированного образца

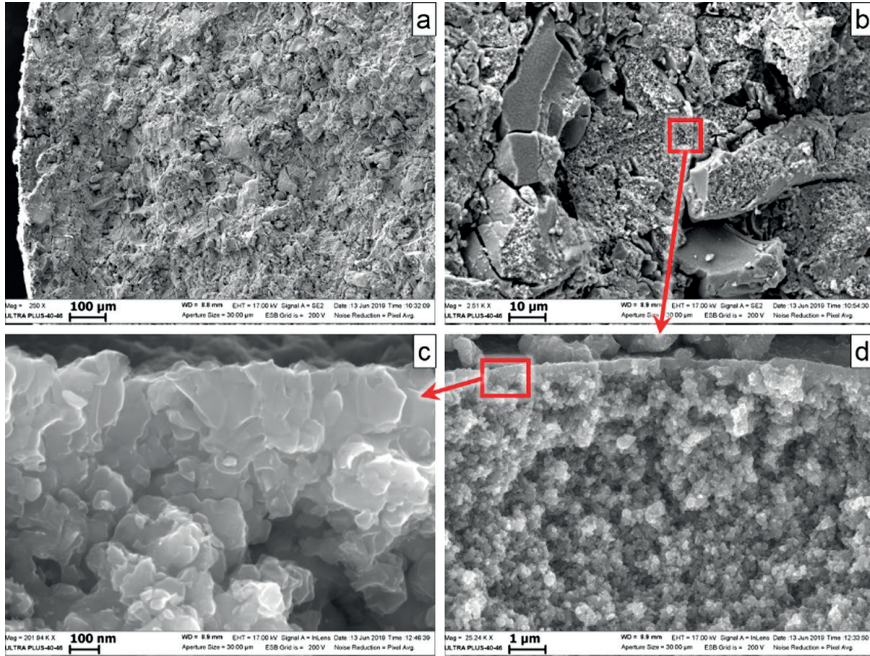


Рис. 11.12. Микроструктура поперечного излома приповерхностной области образца после саморазогрева и остывания, снятая с различным увеличением

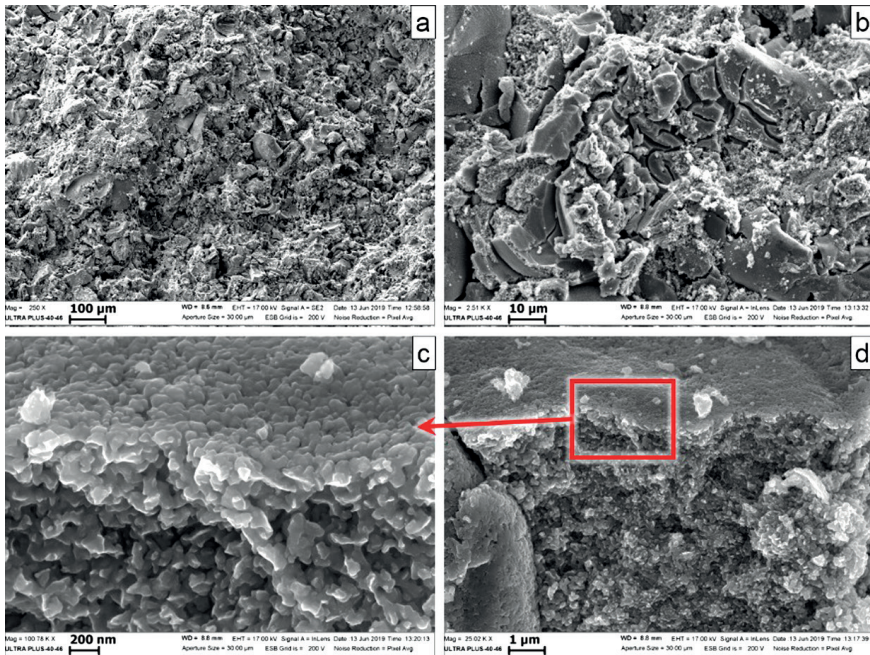


Рис. 11.13. Микроструктура излома внутренней части образца, снятая с различным увеличением.

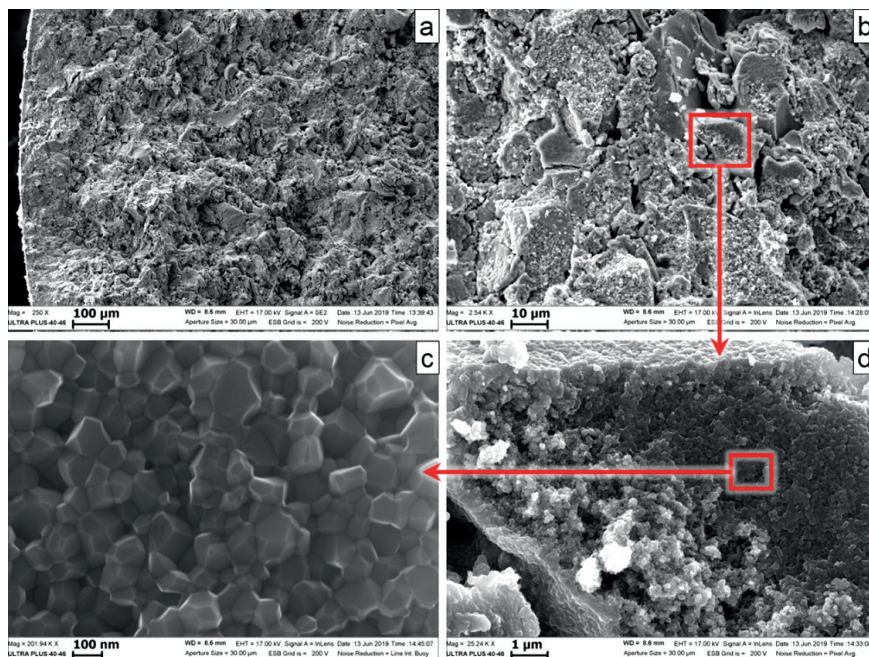


Рис. 11.14. Микроструктура поперечного излома приповерхностной области образца после горения и остывания, снятая с различным увеличением

Выводы к главе 4

Наночастицы железа синтезированы восстановлением слоя гидроксида железа (III) в потоке водорода при 400 °С и затем пассивированы в потоке 3% воздух + аргон в течение 6÷60 мин.. Впервые обнаружен пространственно неоднородный квазидвухмерный режим горения нанопорошков железа в отсутствие внешних потоков газа. Предложен метод оценки степени пассивации нанопорошков железа с использованием метода цветной скоростной киносъемки. Установлено, что как зависимости периода задержки воспламенения, так и количество первичных центров горения от времени пассивации могут использоваться для оценки степени пассивации и минимального времени полной пассивации. Предложена приближенная формула расчета минимального времени полной пассивации для засыпки произвольной толщины на основании экспериментальных данных для конкретной засыпки. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы нанопорошка железа с толщиной слоя 1 мм, пассивированные в потоке Ar + 3% воздух, содержат только железо. Существенного окисления наночастиц железа не наблюдалось после 5 месяцев хранения нанопорошка в сосуде с притертой крышкой при атмосферных условиях. Установлено, что метод химической металлургии наряду с пассивацией представляет собой эффективное средство синтеза наночастиц железа размером 20÷100 нм, стабильных на атмосферном воздухе. Свойства частиц определены с помо-

щью дифракционного определения средних величин областей когерентного рассеяния (ОКР), Оже спектроскопии, рентгенофазового анализа и метода полимолекулярной адсорбции БЭТ. Было показано, что наночастицы образуют агрегаты/кристаллиты с нижней границей среднего размера ~ 30 нм. Методом Оже спектроскопии установлено, что наночастицы железа состоят из железного ядра и пассивирующего оксидного слоя толщиной $2\div 4$ нм. Средняя удельная поверхность пассивированных наночастиц железа, определенная методом БЭТ, составляет ~ 9.2 м²/г. Сформулирована модель пассивации слоя пирофорного нанопорошка и проведен ее анализ аналитическими и численными методами. В предположении о лимитирующей роли диффузии окислителя в механизме распространения волны пассивации получена зависимость температуры в зоне тепловыделения от определяющих параметров. Показано, что для максимальной температуры в слое нанопорошка существует промежуточная асимптотика, когда температура не меняется со временем. Для уменьшения времени пассивации при сохранении разогрева в рамках допустимого уровня предложено проводить пассивацию в две стадии с увеличением концентрации окислителя в газовой фазе. Показано, что реализация заданного теплового режима пассивации с повышением концентрации окислителя возможна только в условиях отвода тепла. Получены аналитические выражения для расчета минимального времени переключения при заданном уровне повышения температуры. Показано, что двухстадийный вариант проведения процесса пассивации позволяет уменьшить время полной пассивации слоя нанопорошка в несколько раз при допустимом уровне разогрева, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков. Численные расчеты подтвердили правильность выводов теоретического анализа, а также показали полное качественное и хорошее количественное совпадение результатов приближенных и численных расчетов.

Предложена и впервые экспериментально осуществлена успешная пассивация нанопорошка железа в потоке сухого воздуха при начальной температуре нанопорошка ниже -25 °С. Экспериментально показано, что при начальной температуре нанопорошка ниже -25 °С нанопорошок железа не загорается в сухом воздухе; однако пассивация при этом происходит, что обеспечивает стабильность состава наночастиц при комнатной температуре на воздухе. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы нанопорошка, пассивированного в сухом воздухе при -35 °С, содержат только металлическое железо. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что пассивация при отрицательных температурах предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц железа, поэтому, размер наночастиц, после пассивации при -35 °С, меньше, чем пассивированных при 20 °С. Эксперименты показали, что чем меньше начальная температура, тем меньше разогрев; кроме того, при низкой начальной температуре фронтальный режим превращения отсутствует. Разогрев нанопорошка при начальной температуре выше -5 °С, также обусловлен тепловыделением в реакции окисления железа, приводящей к возникновению тонкой защитной оксидной пленки на поверхности наночастиц. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что для засыпок из нанопорошка железа существу-

ют критические условия теплового воспламенения, связанные с изменением соотношения между тепловыделением и теплоотводом. *Следовательно, теоретические подходы классической макроскопической теории теплового взрыва могут быть применимы для описания явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц.*

Предложен эффективный метод стабилизации наночастиц Ni, синтезируемых на основе метода химической металлургии при пассивации в потоке аргона +0.6% кислорода в течение 3÷10 мин. или без пассивации ниже 0°C. Впервые обнаружен неоднородный режим горения нанопорошков Ni в отсутствие направленных вдоль поверхности внешних потоков. Экспериментально установлено, что время окончания пассивации совпадает со временем начала остывания образца во время пассивации. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы нанопорошка Ni 2 мм толщиной, пассивированные в потоке 0.6% O₂ + аргон, для времен, больших, чем 5 мин., содержат только металлический Ni. Было показано, что наночастицы образуют кристаллиты с размером ~ 50÷110 нм. Средняя удельная площадь поверхности пассивированных наночастиц Ni, определенных методом БЭТ, зависит от толщины образцов и меняется в пределах 5.2÷7.6 м²/г.

Экспериментально показано, что при определенной температуре ниже -2°C наночастицы Ni не загораются в сухом воздухе; однако пассивация происходит и обеспечивает стабильность наночастиц при комнатной температуре. Показано, что образцы наночастиц никеля, пассивированных в сухом воздухе при -8°C, содержит только металлический никель.

Методом сканирующей электронной микроскопии и Оже спектроскопии установлено, что пассивация при температурах ниже -2°C предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц Ni, поэтому средний размер наночастиц после пассивации при -8°C меньше, чем для пассивации при 20°C. Показано, что понятия классической макроскопической теории теплового воспламенения применимы к массиву наночастиц.

Аналитическими и численными методами исследовано влияние начальной температуры пирофорного нанопорошка на режимы пассивации. Показано, что понижение начальной температуры нанопорошка приводит к переходу от послойного к объемному режиму пассивации, позволяет проводить пассивацию при допустимом уровне разогрева, даже при большой концентрации окислителя в газе, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков. Получены аналитические выражения для определения границ послойного и объемного режимов пассивации. Предложено преобразование масштабов, которое позволило использовать результаты анализа при нулевом значении безразмерной температуры для определения разогревов и режимов пассивации при пониженной начальной температуре нанопорошка. Численные расчеты позволили проследить динамику процесса пассивации при различных начальных температурах, а также подтвердили правильность выводов теоретического анализа. Предложенный макрокинетический подход является достаточно общим, однако наиболее адекватно описывает процесс пассивации пирофорных нанопорошков, т. к. из-за малых размеров частиц диффу-

зия пассивирующего газа внутрь засыпки затруднена, и процесс пассивации практически сразу лимитируется диффузионным переносом.

Экспериментально показано, что обработка образцов порошка формиата никеля в течение 70 мин. при 209 °С в потоке аргона не приводит к образованию пирофорного нанопорошка Ni, в этом случае нанопорошок никеля имеет наименьший средний размер (30 нм). Метод синтеза наночастиц Ni из формиата никеля в потоке аргона и дальнейшая обработка полученных наночастиц в потоке водорода в течение различных временных интервалов позволяет как управлять средним размером частиц, так и контролируемо изменять степень пирофорности нанопорошка. Управление средним размером возможно также осуществлять при варьировании толщины исходного образца формиата никеля.

Нанопорошки меди получены методом восстановления водородом (метод химической металлургии) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно инициировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Нанопорошок обладает в ~ 4 раза большей удельной поверхностью (45 ± 5 м²/г), практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный методом химической металлургии, пирофорен и поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметных количеств оксидов меди. Скорости горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди одинаковы и составляют 0.3 ± 0.04 мм/с. Исследована динамика температурных полей при воспламенении и горении нанопорошков меди, полученных различными методами.

Нанопорошки вольфрама W были синтезированы восстановлением триоксида вольфрама водородом (метод химической металлургии) при 440–640 °С из образцов с различной удельной поверхностью: 2 м²/г (1), 11 м²/г (2), 0.8 м²/г (3). Показано, что нанопорошок W, синтезированный при 640 °С для всех трех использованных прекурсоров является непирофорным α -W. Его горение может быть инициировано внешним источником; горение развивается в пространственно неоднородном режиме. Нанопорошок, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 1 и 2 является смесью α -W, β -W и WO_{2.9}; этот порошок пирофорен. Установлено, что пассивированный нанопорошок W, синтезированный при 480 °С из оксида вольфрама марки 3, является β -W со следами WO₃ и WO_{2.9}. Температурный интервал синтеза β -W, полученного в работе, очень узкий: 470–490 °С. Удельная поверхность нанопорошков α -W составляет 10 ± 2 м²/г; у смеси β -W со следами WO₃ и WO_{2.9} она составляет 18 ± 1 м²/г.

Описаны экспериментальные исследования особенностей горения компактных образцов из непассивированных нанопорошков железа и влияния пористости этих компактных образцов на динамику их разогрева на воздухе. Исследованы закономерности саморазогрева компактных образцов диаметром 5, 7 и 10 мм из пирофорных нанопорошков железа. Показано, что максимальная температура саморазогрева для образцов из нанопорошков железа одинаковой плотности практически не зависела от диаметра об-

разцов и составляла 450–480 °С. Показано, что разогрев образца из неспассивированного нанопорошка железа имеет неоднородный характер, хотя начинается одновременно по всей поверхности образца. Установлено, что максимальная температура саморазогрева уменьшается с увеличением относительной плотности образцов, что свидетельствует о том, что процесс окисления лимитируется диффузионным подводом окислителя. Показано, что процесс взаимодействия образцов с воздухом носит поверхностный характер. Получено качественное согласие результатов теоретического анализа с экспериментальными данными. Показано, что для сохранения пирофорности образцов из нанопорошков железа в емкостях с притертой крышкой эти емкости должны находиться в атмосфере инертного газа. Установлена зависимость режима взаимодействия образцов с воздухом от длительности нахождения бюксов на воздухе. Экспериментально установлена возможность пассивации образцов из нанопорошка железа при нахождении бюксов на воздухе. Время, необходимое для пассивации, возрастает с увеличением диаметра образцов. Эксперименты показали, что пассивированные компактные образцы сохраняют свою химическую активность, например, их можно воспламенить вольфрамовой спиралью. Установлено, что при помещении образцов в печь, нагретую до 100 °С, пассивированный образец диаметром 5 мм не воспламеняется. Выдержка образца диаметром 5 мм на воздухе в течение часа при 110 °С не приводит к возгоранию или изменению его фазового состава. Для образцов диаметрами 7 мм и 10 мм наблюдается разброс температур воспламенения, указывая на неполную пассивацию внутренней части этих образцов.

Полученные результаты означают, что оптимальным способом получения компактных образцов из нанопорошков железа при максимальном сохранении уникальных физико-химических свойств нанопорошка, является прессование нанопорошка железа, полученного химико-металлургическим способом, в аргоне в таблетки диаметром 5 мм и высотой 5 мм (последнее обеспечивает постоянство плотности образца) и выдерживание их в бюксах с притертой пробкой в течение 20 мин. на воздухе. Все операции следует проводить при комнатной температуре.

Исследования, описанные в главе 4, выполнены за счет гранта российского Научного Фонда (проект № 16-13-00013).

Литература к главе 4

1. Puneesh Puri, Multiscale modeling of ignition and combustion of micro and nanoaluminium particles, A Dissertation in Mechanical Engineering for the Degree of Doctor of Philosophy December, The Pennsylvania State University, The Graduate School Department of Mechanical and Nuclear Engineering 2008.
2. Д. Сандарам, В. Янг, В.Е. Зарко, Горение наночастиц алюминия (обзор), Физика горения и взрыва, 2015, Т. 51, N 2, 37–62.
3. Olivier Dufaud, Alexis Vignes, François Henry, Laurent Perrin and Jacques Bouillard, Ignition and explosion of nanopowders: something new under the dust, Nanosafe 2010: International Conference on Safe Production and Use of Nanomaterials IOP Publishing, Journal of Physics: Conference Series 304 (2011) 012076.
4. Beckstead, M. W., Newbold B.R., et al., A summary of aluminum combustion, in: Proceedings of 50 th JANNAF Propulsion Meeting, CPIA Publication, 2001, 705 (1). C. 201–220.
5. J. Bouillard, A. Vignes, O. Dufaud, L. Perrin, D. Thomas, Ignition and explosion risks of nanopowders, Nancy, France Journal of Hazardous Materials. 2010. V. 181. P. 873–880.
6. Puneesh Puri, Vigor Yang, Thermo-mechanical behavior of nano aluminum particles with oxide layers during melting, 2010, J Nanopart Res. V. 12. P. 2989–3002.
7. Birce Dikici and Michelle L. Pantoya, Analysis of the Influence of Nanometric Aluminum Particle Vaporization on Flame Propagation in Bulk Powder Media, 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 4–7 January 2010, Orlando, Florida.
8. Prasanth George and Paul E. DesJardin, Towards a mechanistic model for Aluminum particle combustion, Proceedings of HTC-03 2003 ACME Heat Transfer Conference July 13–16 Las Vegas Nevada USA.
9. Matthew Jones, Ignition and Combustion Characteristics of Nanoscale Metal and Metal Oxide Additives in Biofuel (Ethanol) and Hydrocarbons, Master of Science Degree in Mechanical Engineering, The University of Toledo, August 2011.
10. E.L. Dreizin, Metal-based reactive nanomaterials, Progress in Energy and Combustion Science 2009. V. 35. P. 141–167.
11. Y.L. Shoshin and E.L. Dreizin, Particle combustion rates for mechanically alloyed Al – Ti and aluminum powders burning in air, Combustion and Flame 2006. V. 145. P. 714–722.
12. Brian J. Henz, Takumi Hawa, and Michael R. Zachariah, On the role of built-in electric fields on the ignition of oxide coated nanoaluminum: Ion mobility versus Fickian diffusion, U.S. Journal of applied physics, 2010, V. 107, P. 024901.
13. K. S. Martirosyan, Nano Scale Energetic Materials: Theoretical and Experimental Updates J. Mater. Chem., 2011, V. 21, P. 9400.
14. N. Cabrera and N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, ReP. Prog. Phys., 1949, V. 12, P. 163–180.
15. Pivkina A., Ulyanova P., Frolov Y., Zavyalov S., and Schoonman J. Nanomaterials for Heterogeneous Combustion. Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29. № 1. P. 39–50.
16. Зеленский В. А., Алымов М. И., Анкудинов А. Б., Трегубова И. В. Низкотемпературное водородное восстановление медных порошков. Перспективные материалы. 2009. № 6. С. 83–86.
17. G. Brumfiel, Nanotechnology: A little knowledge... Nature 2003. V. 424, P. 246–255.
18. M. N. Mayakova, A. A. Luginina, S. V. Kuznetsov, V. V. Voronov et al. Synthesis of $\text{SrF}_2 - \text{YF}_3$ nanopowders by co-precipitation from aqueous solutions, Mendelev Comm., 2014, V. 24, P. 360–363.

19. W. Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart Res.*, 2003, V. 5, P. 323–327.
20. Ю.Н. Водяницкий, Д.В. Ладонин, А.Т. Савичев, Загрязнение почв тяжелыми металлами, 2012, Москва, Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН.
21. S.M. Ponder, J.G. Darab, T.E. Mallouk, Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environmental Science & Technology*, 2000, V. 34, P. 2564–2572.
22. M.H. A. Hassan, Small things and big changes in the developing world. *Science*, 2005, V. 309, P. 65–75.
23. J.T. Nurmi, P.G. Tratnyek, G. Sarathy, D.R. Baer, J.E. Amonette, K. Pecher, C. Wang, J.C. Linehan, M.W. Matson, R.L. Penn, M.D. Driessen, Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environmental Science & Technology*, 2005, V. 39, P. 1221–1230.
24. P. Varanasi, A. Fullana, S. Sidhu, Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles, *Chemosphere*, 2007, V. 66, P. 103–110.
25. M. Nutt, J. Hughes, M. Wong, Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination. *Environ Sci Technol.*, 2005, V. 39, P. 1346–1352.
26. Yuan-Pang Sun, Xiao-Qin Li, Jiasheng Cao, Wei-Xian Zhang, H. Paul Wang, Characterization of zero-valent iron nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, V. 120, P. 47–55.
27. Y.Q. Liu, S.A. Majetich, R.D. Tilton, TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties, *Environ Sci Technol.*, 2005, V. 39, P. 1338–1348.
28. J. Cao, D. Elliott, W. Zhang, Perchlorate Reduction by Nanoscale Iron Particles *J Nanopart Res.*, 2005, V. 7, P. 499–508.
29. J. Quinn, C. Geiger, C. Clausen, K. Brooks, C. Coon, S. O»hara, Field demonstration of DNAPL delagogenation using emulsified zero-valent iron, *Environ Sci Technol.*, 2005, V. 39, P. 1309–1318.
30. Boris I Kharissov, H. V. Rasika Dias, Oxana V. Kharissova et al. Iron-Containing Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Environmental Applications, *RSC Advances*, 2012, V. 2, №25, P. 9325–9334.
31. L. Li, M. Fan, R.C. Brown, L. Van Leeuwen, Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron Based Materials: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, V. 36, P. 405–430.
32. C. Noubactep, G. Meinrath, P. Dietrich, M. Sauter, B.J. Merkel, Testing the Suitability of Zerovalent Iron Materials for Reactive Walls. *Environmental Chemistry*, 2005, V. 2, P. 71–79.
33. R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, N. Kannan, Preparation and characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2011, V. 6, P. 1771–1780.
34. Alymov M.I., Leontieva O.N. Synthesis of nanoscale Ni and Fe powders and properties of their compacts. *Nanostructured Mater.* 1995, V. 6, P. 393–399.
35. A. Rai, K. Park, L. Zhou and M.R. Zachariah, Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation, *Combustion Theory and Modelling*, 2006, V. 10, P. 843–852.
36. J. Bouillard, A. Vignes, O. Dufaud, L. Perrin, D. Thomas, Ignition and explosion risks of nanopowders, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, V. 181, P. 873–890.
37. Yanxin Wang, Zhen Liang, Ximing Yuan, Yongsheng Xu, Preparation of Cellular Iron Using Wastes and its Application in Dyeing Wastewater Treatment, *Journal of Porous Materials* July 2005, Volume 12, Issue 3, pp 225–232.

38. Колмаков А. Г., Баринов С. М., Алымов М. И.. Основа технологий и применение наноматериалов, М.: Физматлит, 2013. 208 с.
39. Gorrie T. M., Kopf P. W., Toby S. The kinetics of the reaction of some pyrophoric metals with oxygen. *J. Physical Chemistry*. 1967. V. 71. № 12. 1478 (4). P. 3842–3845.
40. Gnedovets A. G., Ankudinov A. B., Zelenskii V. A., Kovalev E. P., Alymov M. I., Wisniewska-Weinert H. Synthesis of micron particles with $Fe - Fe_4N$ core-shell structure at low-temperature gaseous nitriding of iron powder in a stream of ammonia // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. V. 7. P. 303–309 (in Russian).
41. Жукова Л. А., Худяев С. И. О методе усреднения в расчетах экзотермической реакции в системе пористое тело – газ. *ФГВ*. 1989. № 3. С. 47–53.
42. Коловертных А. Е., Улыбин В. Б., Худяев С. И., Штейнберг А. С. К анализу режимов экзотермического превращения в пористом слое с диффузионным подводом. *ФГВ*. 1982. № 1. С. 72–79.
43. Alymov M. I., Rubtsov M. M., Seplyarsky B. S., Zelensky V. A., Ankudinov A. B. Temporal characteristics of ignition and combustion of iron nanopowders in the air, *Mendeleev Commun*. 2016. V. 26. C. 452–454.
44. Alymov M. I., Rubtsov M. M., Seplyarsky B. S., Zelensky V. A., Ankudinov A. B. Synthesis and characterization of passivated iron nanoparticles, *Mendeleev Commun*. 2016. V. 26. H. 549–551.
45. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.: Наука. 1987. 491 с.
46. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения М.: Наука. 1980. 478 с.
47. Мержанов А. Г, Барзыкин В. В., Абрамов В. Г. Теория теплового взрыва от Н. Н. Семенова до наших дней *Химическая физика*. 1996. Т. 15. № 6. С. 3–44.
48. A. L. Rogach, N. Gaponik, J. M. Lupton, C. Bertoni, D. E. Gallardo, S. Dunn, N. L. Pira, M. Paderi, P. Repetto, S. G. Romanov, C. O'Dwyer, C. M. S. Torres and A. Eychemuller, *Angew. Light-Emitting Diodes with Semiconductor Nanocrystals*, *Chem.-Int. Edit*. 2008, V. 47, P. 6538–6546.
49. Weile Yan, Iron-based nanoparticles: Investigating the microstructure, surface chemistry, and reactions with environmental contaminants, Ph. D. These in Environmental Engineering Lehigh University, Pennsylvania, May 2011.
50. Ya. B. Zel'dovich, *Izbrannye Trudy, Himicheskaya fizika i gidrodinamika* (Selected works, Chemical Physics and Hydrodynamics), ed. Yu. A. Chariton, Moscow:; «Nauka», 1984, (in Russian).
51. S. M. Repinski, *Introduction into chemical physics of the surface of solids*, Novosibirsk:; «Nauka», Sibir publishing company, 1993. 230 p.
52. B. Lewis, G. Von Elbe, *Combustion, Explosions and Flame in Gases*, New York, London.: Acad. Press, 1987.
53. V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt, *Science*, 2001, V. 291, P. 2115–2120.
54. Geeta Nair, Smita Survase, Synthesis and characterization of Ni nanoparticles, *International Journal of Chemical and Physical Sciences*. Special Issue – NCRTSM, April – 2014, V. 3, P. 56–63.
55. E. Antolini, M. Ferretti and S. Gemme, Preparation of porous nickel electrodes for molten carbonate fuel cells by non-aqueous tape casting, *J. Mater. Sci.*, 1996, V. 31, P. 2187–2199.
56. L. L. Beecroft and C. K. Ober, Nanocomposite Materials for Optical Applications, *Chem. Mater.*, 1997, V. 9, P. 1302–1310.
57. L. N. Lewis, Chemical catalysis by colloids and clusters, *Chem. Rev.*, 1993, V. 93, P. 2693–2710.

58. T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size– selection process, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, V. 123, 12798.
59. H. T. Zhang, G. Wu, X. H. Chen, X. G. Qiu, Synthesis and magnetic properties of nickel nanocrystals, *Materials Research Bulletin*, 2006, V. 41, P. 495–501.
60. M. Bettge, J. Chatterjee and Y. Haik, Physically synthesized. Ni-Cu nanoparticles for magnetic hyperthermia, *BioMagnetic Research and Techn.* 2004, V. 2, P. 4–11.
61. K. Okawa, M. Sekine, M. Maeda, M. Tada, M. Abe, N. Matsushita, K. Nishio and H. Handa, Heating ability of magnetite nanobeads with various sizes for magnetic hyperthermia at 120 kHz, a noninvasive frequency, *J. Appl. Phys.*, 2006, V. 99, P. 102–112.
62. D. H. Chen, S. H. Wu, Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions, *Chem. Mater.*, 2000, V. 12, P. 1354–1360.
63. P. G. Fox, J. Ehretsmann and C. E. Brown, The development of internal structure during thermal decomposition: Nickel formate dihydrate, *Journal of Catalysis*, 1971, V. 20, P. 67–75.
64. C. Ellis, U. S. Pat. 1, 1924, V. 482, P. 740.
65. R. Cornubert and C. Borrel, Reduction of Aromatic Compounds Using Raney Ni-Al Alloy in Water, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1930, V. 47, P. 301–320.
66. J. G. Dean, *Ind. Eng. Chem. Soc.*, 1952, V. 44, P. 985.
67. L. L. Bircumshaw and J. Edwards, The kinetics of the decomposition of nickel formate, *J. Chem. Soc.*, 1950, P. 1800.
68. O. Zik and E. Moses, Fingering instability in combustion: an extended view, *Phys. Rev. E: Stat. Nonlin. Soft Matt. Phys.* 1999, V. 60, P. 518–530.
69. L. Kagan and G. Sivashinsky, Pattern formation in flame spread over thin solid fuels, *Combust. Theory Model.* 2008, V. 12, P. 269–281.
70. Ekeoma Rowland Ijioma, Adrian Muntean and Toshiyuki Ogawa, Pattern formation in reverse smouldering combustion: a homogenisation approach, *Combustion Theory and Modelling*, 2013, V. 17, P. 185–198.
71. Andrei B. Yaroslavtsev and Yuri P. Yampolskii, Hybrid membranes containing inorganic nanoparticles, *Mendeleev Communications*, 2014, V. 24, P. 319–321.
72. W. Tseng, C. Chen, Dispersion and rheology of nickel nanoparticle inks, *J. Mater. Sci.*, 2006, V. 41, P. 1213–1220.
73. S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov, Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties, *Russ. Chem. Rev.*, 2005, V. 74, P. 489–530.
74. R. Karmhag, T. Tesfamichael, E. Wackelgaard, G. Nikalsson, M. Nygren, Angular solar absorptance and incident angle modifier of selective absorbers for solar thermal collectors, *Sol. Energy*, 2000, V. 68, P. 329–339.
75. S. Rodriguez-Llamazares, J. Merchan, I. Olmedo, H. P. Marambio, J. P. Munoz, P. Jara, J. C. Sturm, B. Chornik, O. Pena, N. Yutronic, M. J. Kogan, Ni/Ni oxides nanoparticles with potential biomedical applications obtained by displacement of a nickel-organometallic complex, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008, V. 8, P. 3820.
76. J. Geng, B. F. G. Johnson, in: B. Zhou, S. Hermans, G. A. Somorjai (Eds.), *Nanotechnology in Catalysis*, Springer, Berlin, 2004, V. 1, P. 159.
77. V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol *Green Chem.*, 2009, V. 11, P. 127–136.
78. P. Song, D. Wen, Z. X. Guo, T. Korakianitis, Oxidation investigation of nickel nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, V. 10, 5057.
79. L. Bai, J. Fan, Y. Cao, F. Yuan, A. Zuo, Q. Tang, Shape-controlled synthesis of Ni particles via polyol reduction, *J. Cryst. Growth*, 2009, V. 311, P. 2474–2480.

80. K. H. Kim, Y. B. Lee, S. G. Lee, H. C. Park, S. S. Park, Preparation of Fine Nickel Powders in Aqueous Solution under Wet Chemical Process, *Mater. Sci. Eng.*, 2004, A. 381, P. 337–345.
81. P. K. Khanna, P. V. More, J. P. Jawalkar, B. G. Bharate, Effect of reducing agent on the synthesis of nickel nanoparticles, *Mater. Lett.*, 2009, V. 63, P. 1384–1386.
82. Michail I. Alymov, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, V. A. Zelensky, A. B. Ankudinov, Combustion and passivation of nickel nanoparticles, *Mendeleeev Comm.*, 2017, V. 27, P. 631–633.
83. Michail I. Alymov, Nikolai M. Rubtsov, Boris S. Seplyarskii, V. A. Zelensky, A. B. Ankudinov, Passivation of iron nanoparticles at subzero temperatures, *Mendeleeev Comm.*, 2017, V. 27, P. 482–484.
84. Semenov N. N.: *On Some Problems of Chemical Kinetics and Reaction Ability*. Ed. Academy of Sciences USSR, Moscow (1958) (in Russian).
85. И. П. Суздалев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, 592 с.
86. Н. А. Азаренков, А. А. Верёвкин, Г. П. Ковтун, С. В. Литовченко, Нанотехнологии и наноматериалы, Харьков, Изд-во Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 2009, 68 с.
87. Rudyak V. Ya, Krasnolutskii S. L., Diffusion of nanoparticles in gases and liquids, *Proceedings of the FIRST International Conference on Diffusion in Gases and Liquids*, Vol. II, Portugal, Aveiro, 2005, P. 623–628.
88. Г. Б. Сергеев. Нанохимия. Учеб. пос. М.: КДУ, 2006, 336 с.
89. Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. Наноструктурные материалы. Киев: Академия, 2005, 185 с.
90. Hosokawa M., Nogi K., Naito M., and Yokoyama T. *Nanoparticle Technology Handbook*.: Elsevier, 2007.
91. Flannery M., Desai T. G., Matsoukas T., Lotfizadeh S., Oehlschlaeger M. A. Passivation and Stabilization of Aluminum Nanoparticles for Energetic Materials. // *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials*. 2008. V. 2015. P. 185–199.
92. Meziani M. J., Bunker C. E., Lu F. et al. Formation and properties of stabilized aluminum nanoparticles, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2009. V. 1. P. 703–709.
93. R. Nagarajan and T. Alan Hatton; *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC, 2008.
94. Wang, C. et al. A General Approach to the Size- and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen. *Angewandte Chemie* 2008, V. 120, P. 3644–3647.
95. Ishihara, T., Eguchi, K. & Arai, H. Hydrogenation of Carbon Monoxide SiO₂-Supported Fe-Co, Co-Ni and Ni-Fe bimetallic Catalyst. *Applied Catalysis*, 1987, V. 30, P. 225–238.
96. Xue, M. et al. Preparation of highly loaded and dispersed Ni/SiO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 2011, V. 12, P. 332–336.
97. Park, K. H., Im, S. H. & Park, O. O. The size control of silver nanocrystals with different polyols and its application to low-reflection coating materials. *Nanotechnology* 2011, V. 22, 045602.
98. Zhang, Y. et al. Synthesis of monodisperse Ce_xZr_{1-x}O₂ nanocrystals and the size-dependent enhancement of their properties. V. *Nano Research*, 2011, V. 4, H/494–504.

99. Kundu, P. et al. Ultrafast Microwave-Assisted Route to Surfactant-Free Ultrafine Pt Nanoparticles on Graphene: Synergistic Co-reduction Mechanism and High Catalytic Activity. *Chemistry of Materials* 2011, V. 23, P. 2772–2780.
100. Rubio-Garcia, J. et al. One-step synthesis of metallic and metal oxide nanoparticles using amino-PEG oligomers as multi-purpose ligands: size and shape control, and quasi-universal solvent dispersibility. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 2011, V. 47, P. 988–990.
101. Shulman, J. H. & Hoar, T. P. Transparent water-in-oil dispersions: the oleophatic hydro-micelle. *Nature* 1943, V. 152, P. 102–103.
102. Ganguli, A. K., Ganguly, A. & Vaidya, S. Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials. *Chemical Society reviews*, 2010, V. 39, H. 474–485.
103. E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haasse, H. Weller, J. Am. Chem. Soc., 2003, V. 125, P. 9090–9099.
104. Y. Hou, H. Kondoh, T. Ohta, S. Gao, Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles Applied Surface Science, 2005, V. 241, P. 218–222.
105. P. Zijlstra, M. Orrit, Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications, *Reports on Progress in Physics*, 2011, V. 74, 106401.
106. A. Kamyshny, J. Steinke, S. Magdassi, Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics *Open Applied Physics J.*, 2011, V. 4, P. 19–26.
107. R. Gréget, G. L. Nealon, B. Vilen, P. Turek, C. Mény, F. Ott, A. Derory, E. Voirin, E. Rivière, A. Rogalev, Magnetic properties of gold nanoparticles: a room-temperature quantum effect, *ChemPhysChem*, 2012, V. 13, P. 3092–4001.
108. R. R. Letfullin, C. B. Iversen, T. F. George, Modeling nanophotothermal therapy: Kinetics of thermal ablation of healthy and cancerous cell organelles and gold nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotech., Bio. and Med.*, 2011, V. 7, P. 137–146.
109. Wei, Y.; Chen, S.; Kowalczyk, B.; Huda, S.; Gray, T. P.; Grzybowski, B. A., Synthesis of stable, low-dispersity copper nanoparticles and nanorods and their antifungal and catalytic properties, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, V. 114, 15612.
110. Ramyadevi, J.; Jeyasubramanian, K.; Marikani, A.; Rajakumar, G.; Rahuman, A. A., Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles, *Mater. Lett.*, 2012, V. 71, P. 114–123.
111. Dhas, N. A.; Raj, C. P.; Gedanken, A., Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles, *Chem. Mater.*, 1998, V. 10, P. 1446–1456.
112. H. Hashemipour, M. E. Zadeh, R. Pourakbari, P. Rahimi, Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method, *Inter. J. of Physical Sciences*, 2011, V. 6, P. 4331–4340.
113. M. Salavati-Niasari, F. Davar, Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor, *Materials Letters*, 2009, V. 63, P. 441–448.
114. B. K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, J. S. Kim, Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing, *Thin Solid Films*, 2007, V. 515, P. 7706–7711.
115. E. Egorova, A. Revina, Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 2000, V. 168, P. 87–95.
116. R. Zhou, X. Wu, X. Hao, F. Zhou, H. Li, W. Rao, Influences of surfactants on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, V. 266, P. 599–607.
117. J. N. Solanki, R. Sengupta, Z. Murthy, Synthesis of copper sulphide and copper nanoparticles with microemulsion method, *Solid State Sciences*, 2010, V. 12, P. 1560–1566.

118. P. Dash, Generation of nano-copper particles through wire-explosion method and its characterization, *Research J. of Nanoscience and Nanotech.*, 2010, V. 1, P. 25–32.
119. K. Tian, C. Liu, H. Yang, X. Ren, In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 2012, V. 397, P. 12–22.
120. B.K. Sharma, *Objective Question Bank in Chemistry*, Krishns Prakashan Media Ltd., India, 2009, 488 P.
121. <https://www.nanoshel.com/topics/nanoshel-llc-news/>
122. A. G. Gnedovets, A. B. Ankudinov, V. A. Zelenskii, E. P. Kovalev, H. Wisniewska-Weinert, and M. I. Alymov, *Perspektivnye Materialy*, 2015, 12, 62 [Inorganic Materials: Applied Research, 2016, 7, 303] (in Russian).
123. W. R. Morcom, W. L. Worrell, H. G. Sell, H. I. Kaplan, The preparation and characterization of beta-tungsten, a metastable tungsten phase, *Metallurgical Transactions*, January 1974, 5:155,
124. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Spintronics: Fundamentals and Applications*, *Rev. Mod. Phys.* 76, 323 (2004).
125. S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*, *Science* 294, 1488 (2001).
126. M. Johnson and R. H. Silsbee, *Interfacial Charge-Spin Coupling: Injection and Detection of Spin Magnetization in Metals*, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1790 (1985).
127. T. Jungwirth, J. Wunderlich, and K. Olejnik, *Spin Hall Effect Devices*, *Nat. Mater.* 11, 382 (2012).
128. C. F. Pai, L. Liu, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, *Spin Transfer Torque Devices Utilizing the Giant Spin Hall Effect of Tungsten*, *Appl. Phys. Lett.* 101, 122404 (2012).
129. Q. Hao, W. Chen, and G. Xiao, *Beta (β) Tungsten Thin Films: Structure, Electron Transport, and Giant Spin Hall Effect*, *Appl. Phys. Lett.* 106, 182403 (2015).
130. G. Hägg and N. Schönberg, « β -Tungsten» as a Tungsten Oxide, *Acta Crystallogr.* 7, 351 (1954).
131. P. Petroff, T. T. Sheng, A. K. Sinha, G. A. Rozgonyi, and F. B. Alexander, *Microstructure, Growth, Resistivity, and Stresses in Thin Tungsten Films Deposited by RF Sputtering*, *J. Appl. Phys.* 44, 2545 (1973).
132. Erik Lassner and Wolf-Dieter Schubert, *Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*, 1998, Kluwer Academic/Plenum Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 447 P.
133. Hunt E. M., Pantoya M. L. *J. Applied Physics*. 2005. V. 98. P. №034909. DOI 10.1063/1.1990265.
134. Saceleanu F., Idir M., Chaumeix N. and Wen J. Z. *Frontiers in Chemistry*. 2018 DOI: 10.3389/fchem.2018.00465.
135. Gromov A. A., Teipel U. *Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications*, 2014. John Wiley & Sons. 417 P. DOI: 10.1002/9783527680696.

Заключение

В этой книге описаны новые разработки в области твердопламенного и газового горения, позволяющие вычислять и оценивать критические условия зажигания, воспламенения и распространения пламени на основании результатов экспериментальных исследований.

В первой главе книги вводится понятие волнового механизма образования квазистационарной зоны химической реакции для определения критических условий и времени задержки зажигания при наличии тепловых потерь в окружающую среду. Описана волновая теория зажигания, показавшая свою высокую эффективность при определении временных характеристик зажигания в системах со сложным механизмом химического взаимодействия (последовательные, параллельные, независимые реакции). На примере превращения исходного вещества по схеме конкурирующих реакций впервые показана возможность синтеза неоднородных материалов в режиме теплового взрыва. Определены необходимые и достаточные условия получения как неоднородных (градиентных), так и однородных материалов в режиме теплового взрыва. Результаты численных расчетов показали, что получение неоднородных материалов возможно только при больших значениях критерия Био, когда на этапе распространения химическое превращение локализовано вблизи максимальной температуры. Установлено, что разбавление исходного вещества инертными добавками является универсальным способом повышения однородности получаемых продуктов. Определены условия, при которых состав конечного продукта зависит не только от кинетических и теплофизических характеристик исходного вещества, но и от величины критерия Био.

Во второй главе настоящей книги показано, что задача об очаговом тепловом взрыве сводится к анализу динамики реакционной зоны в условиях охлаждения очага воспламенения инертной средой; при этом мощность химического источника тепла в течение периода индукции можно считать приблизительно постоянной. Предложен метод приближенного расчета критического размера очага разогрева, основанный на разбиении нагретой области на зоны реакции и инертного охлаждения. Показано, что критический размер очага определяется из условия равенства теплоотвода и тепловыделения в зоне реакции в момент $t = t_{ad}$ – адиабатический период индукции теплового взрыва $at_{ad} = c\rho RT_0^2 / (Qk_0 E \exp(-E/RT_0))$. В момент $t = t_{ad}$ размер зоны реакции $\Delta \xi_p^{kp}$ должен быть больше: $\Delta \xi_p^{kp} > 1$ для плоского очага, $\Delta \xi_p^{kp} > \sqrt{2}$ для цилиндрического очага, $\Delta \xi_p^{kp} > \sqrt{3}$ для сферического очага.

Проведенный с помощью предложенного приближенного метода анализ задачи о критических условиях воспламенения системы очагов разогрева показал, что критический размер очагов зависит от толщины прослойки между ними a_0 , если $a_0 < (at_{ad}(T_0))^{1/2}$. При $a_0 > (at_{ad}(T_0))^{1/2}$ тепловое взаимодействие не существенно, критический размер каждого из очагов определяется из задачи об одиночном очаге.

В третьей главе сформулирована новая конвективно-кондуктивная модель горения порошковых смесей, в которых температура горения выше

температуры плавления одного из реагентов. В соответствии с этой моделью конвективный перенос тепла вызван течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений газов перед слоем расплава и за ним, а скорость проникновения расплава в исходную шихту и есть скорость распространения волны горения. Конвективный механизм горения показал свою эффективность для объяснения аномально высокой скорости горения, обнаруженной при сжигании «безгазовых» систем титан + сажа, а также титан + сажа + полистирол в условиях одномерной фильтрации примесных газов. Анализ имеющихся экспериментальных и теоретических работ показал, что в условиях примесного газовыделения конвективный механизм горения может быть обеспечен течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давления газов перед слоем расплава и за ним, а скорость проникновения расплава в исходную шихту и есть скорость распространения волны горения. Сформулированы физическая и математическая модели конвективного горения «безгазовых» систем. Установлено, что для реализации ускоряющегося режима горения необходимо наличие свободного объема, не занятого шихтой. Показано, что на начальном этапе горения, а также при величине свободного объема, превышающей объем образца, скорость фронта и давление газа возрастают по экспоненциальному закону. Получены аналитические выражения для расчета средней скорости конвективного горения. Исследования сформулированной в работе модели позволили объяснить наблюдаемые в экспериментальных условиях различия в закономерностях горения «безгазовых» систем в условиях встречной, спутной, двухсторонней фильтрации примесных газов. На основании экспериментальных данных и проведенных расчетов установлена заметная роль лучистого теплообмена в механизме распространения волны горения по гранулированным смесям. Сделан вывод о том, что распространение фронта горения в гранулированных смесях обеспечивается комбинацией лучистого и кондуктивного механизмов передачи тепла. Специально проведенные эксперименты с прессованными образцами показали, что высокая скорость горения гранулированных смесей не связана со специфическими особенностями исходных реагентов.

Установлено, что более низкая скорость горения прессованных образцов по сравнению с гранулированными связана с тормозящим действием примесного газовыделения для состава $Ti + xC$. Дано объяснение этому факту в рамках конвективно-кондуктивной модели.

Показано, что скорость горения прессованных образцов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) больше, чем у образцов насыпной плотности; а скорость горения гранулированных образцов может быть как ниже, так и выше, чем у прессованных, в зависимости от содержания углерода в смеси.

Обнаружено уменьшение влияния потока газа (как инертного, так и активного) на скорости горения порошковых смесей при увеличении содержания углерода в смеси и дано объяснение этому явлению.

Дано объяснение исчезновению второго фронта (фронта азотирования) при горении порошковых смесей с увеличением доли углерода в смеси. Показано, что увеличение скорости горения гранулированных смесей за счет потока азота не может быть объяснено в рамках классической теории филь-

традиционного горения, а вызвано ведущей ролью реакции азотирования в механизме распространения волны горения. Установлено, что для гранулированной смеси состава $Ti + C$ поток азота, вопреки термодинамическим расчетам, обеспечивает более высокую скорость горения, чем в потоке инертного газа, поджигая вещество с поверхности гранулы за счет химического взаимодействия титана с азотом.

Полученные данные позволяют сделать вывод о возможности реализации неравновесного механизма горения гранулированных смесей $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется структурой пористой среды, особенностями кинетики взаимодействия титана с азотом и углеродом, и величиной потока газа.

На основании экспериментальных данных рассчитаны эффективные значения коэффициентов теплообмена между фильтрующимся газовым потоком и пористой засыпкой.

Проведенные расчеты показали, что для гранулированных составов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) в условиях наших экспериментов опережающее поджигание пористого вещества потоком аргона не реализуется из-за высокой температуры воспламенения смесей.

Рассмотрена применимость теории перколяции для описания процессов горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + C$ вблизи концентрационных пределов распространения волны горения при различном способе разбавления инертным материалом – мелкими и крупными частицами Al_2O_3 . Показано, что для гранулированных смесей, разбавленных крупными инертными частицами, наблюдается недогорание при разбавлениях выше 50%, которое на пределе достигает 50%, что находится в качественном согласии с теорией перколяции. Установлено, что полученное значение концентрационного предела горения 75% (масс.), так же, как и значение отношения скоростей горения неразбавленной смеси и смеси на пределе распространения, равное 2.6, соответствует предсказаниям теории перколяции. Возможность распространения пламени при расчетной температуре горения смеси ниже температуры плавления титана объяснена наличием перколяционного кластера. Сформулированы необходимые условия применимости теории перколяции для описания процессов горения в конденсированных безгазовых системах.

В четвертой главе получены данные, необходимые для создания безопасных условий проведения технологических процессов, в которых используются нанопорошки металлов. Наночастицы железа синтезированы восстановлением слоя гидроксида железа (III) в потоке водорода при 400 °C и затем пассивированы в потоке 3% воздух + аргон в течение 6–60 мин. Впервые обнаружен пространственно неоднородный квазидвухмерный режим горения нанопорошков железа в отсутствие внешних потоков газа. Предложен метод оценки степени пассивации нанопорошков железа с использованием метода цветной скоростной киносъемки. Установлено, что как зависимости периода задержки воспламенения, так и количество первичных центров горения от времени пассивации могут использоваться для оценки степени пассивации и минимального времени полной пассивации.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы нанопорошка железа с толщиной слоя 1 мм, пассивированные в потоке $\text{Ar} + 3\%$ воздух, содержат только железо. Существенного окисления наночастиц железа не наблюдалось после 5 месяцев хранения нанопорошка в сосуде с притертой крышкой при атмосферных условиях. Поэтому предложенный метод можно считать эффективным. Сформулирована модель пассивации слоя пиррофорного нанопорошка и проведен ее анализ аналитическими и численными методами. В предположении о лимитирующей роли диффузии окислителя в механизме распространения волны пассивации получена зависимость температуры в зоне тепловыделения от определяющих параметров. Показано, что для максимальной температуры в слое нанопорошка существует промежуточная асимптотика, когда температура не меняется со временем. Для уменьшения времени пассивации при сохранении разогрева в рамках допустимого уровня предложено проводить пассивацию в две стадии с увеличением концентрации окислителя в газовой фазе. Показано, что реализация заданного теплового режима пассивации с повышением концентрации окислителя возможна только в условиях отвода тепла. Получены аналитические выражения для расчета минимального времени переключения при заданном уровне повышения температуры. Показано, что двухстадийный вариант проведения процесса пассивации позволяет уменьшить время полной пассивации слоя нанопорошка в несколько раз при допустимом уровне разогрева, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков. Численные расчеты подтвердили правильность выводов теоретического анализа, а также показали полное качественное и хорошее количественное совпадение результатов приближенных и численных расчетов. Предложена и впервые экспериментально осуществлена успешная пассивация нанопорошка железа -25°C . Экспериментально показано, что при начальной температуре нанопорошка ниже -25°C нанопорошок железа не загорается в сухом воздухе; однако пассивация при этом происходит, что обеспечивает стабильность состава наночастиц при комнатной температуре на воздухе. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы нанопорошка, пассивированного в сухом воздухе при -35°C , содержат только металлическое железо. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что пассивация при отрицательных температурах предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц железа, поэтому размер наночастиц после пассивации при -35°C , меньше, чем пассивированных при 20°C . Эксперименты показали, что чем меньше начальная температура, тем меньше разогрев; кроме того, при низкой начальной температуре фронтальный режим превращения отсутствует. Разогрев нанопорошка при начальной температуре выше -25°C , также обусловлен тепловыделением в реакции окисления железа, приводящей к возникновению тонкой защитной оксидной пленки на поверхности наночастиц.

Предложен эффективный метод стабилизации наночастиц Ni, синтезируемых на основе метода химической металлургии при пассивации в потоке аргона + 0.6% кислорода в течение $3 \div 10$ мин. или без пассивации ниже 0°C . Впервые обнаружен неоднородный режим горения нанопорошков Ni

в отсутствие направленных вдоль поверхности внешних потоков. Экспериментально установлено, что время окончания пассивации совпадает со временем начала остывания образца во время пассивации. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы нанопорошка Ni 2 мм толщиной пассивированные в потоке 0.6% O₂ + аргон для времен, больших, чем 5 мин., содержат только металлический Ni. Было показано, что наночастицы образуют кристаллиты с размером ~ 50÷110 нм. Средняя удельная площадь поверхности пассивированных наночастиц Ni, определенных методом БЭТ, зависит от толщины образцов и изменяется в пределах 5.2÷7.6 м²/г. Экспериментально показано, что при определенной температуре ниже –2°C наночастицы Ni не загораются в сухом воздухе; однако пассивация происходит и обеспечивает стабильность наночастиц при комнатной температуре. Показано, что образцы наночастиц никеля, пассивированных в сухом воздухе при –8°C, содержат только металлический никель. Методом сканирующей электронной микроскопии и Оже спектроскопии установлено, что пассивация при температурах ниже –2°C предотвращает агломерацию и коалесценцию наночастиц Ni, поэтому средний размер наночастиц после пассивации при –8°C меньше, чем для пассивации при 20°C. Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что для засыпок из нанопорошка железа и никеля существуют критические условия теплового воспламенения, связанные с изменением соотношения между тепловыделением и теплоотводом. *Следовательно, теоретические подходы классической макроскопической теории теплового взрыва могут быть применимы для описания явлений воспламенения в макроскопических объектах, состоящих из наночастиц.*

Аналитическими и численными методами исследовано влияние начальной температуры пирофорного нанопорошка на режимы пассивации. Показано, что понижение начальной температуры нанопорошка приводит к переходу от послыйного к объемному режиму пассивации, позволяет проводить пассивацию при допустимом уровне разогрева даже при большой концентрации окислителя в газе, что открывает новые возможности для повышения производительности процессов получения нанопорошков. Получены аналитические выражения для определения границ послыйного и объемного режимов пассивации. Предложено преобразование масштабов, которое позволило использовать результаты анализа при нулевом значении безразмерной температуры для определения разогревов и режимов пассивации при пониженной начальной температуре нанопорошка. Численные расчеты позволили проследить динамику процесса пассивации при различных начальных температурах, а также подтвердили правильность выводов теоретического анализа. Предложенный макрокинетический подход является достаточно общим, однако наиболее адекватно описывает процесс пассивации пирофорных нанопорошков, т. к. из-за малых размеров частиц диффузия пассивирующего газа внутрь засыпки затруднена, и процесс пассивации практически сразу лимитируется диффузионным переносом.

Экспериментально показано, что обработка образцов порошка формиата никеля в течение 70 мин. при 209 °C в потоке аргона не приводит к образованию пирофорного нанопорошка Ni, в этом случае нанопорошок никеля

имеет наименьший средний размер (30 нм). Метод синтеза наночастиц Ni из формиата никеля в потоке аргона и дальнейшая обработка полученных наночастиц в потоке водорода в течение различных временных интервалов позволяет как управлять средним размером частиц, так и контролируемо изменять степень пирофорности нанопорошка. Управление средним размером можно также осуществлять при варьировании толщины исходного образца формиата никеля.

Установлены закономерности горения нанопорошков меди и вольфрама. Нанопорошки меди получены методом восстановления водородом (химико-металлургическим методом) и термическим разложением цитрата и формиата меди. Показано, что нанопорошок меди, синтезированный из цитрата меди, не пирофорен. Горение этого нанопорошка меди можно инициировать внешним источником, при этом скорость волны горения составляет 1.3 ± 0.3 мм/с. Нанопорошок обладает в ~ 4 раза большей удельной поверхностью (45 ± 5 м²/г), чем нанопорошок, полученный методом восстановления водородом, практически не содержит оксидов и стабилен на атмосферном воздухе. Нанопорошок меди, полученный химико-металлургическим методом, пирофорен и поэтому нуждается в пассивации, однако его пассивация приводит к образованию заметных количеств оксидов меди. Скорости горения пассивированного и непассивированного нанопорошка меди, полученного химико-металлургическим методом, одинаковы и составляют 0.3 ± 0.04 мм/с.

Нанопорошки вольфрама W были синтезированы восстановлением триоксида вольфрама водородом (метод химической металлургии) при $440 \div 640^\circ\text{C}$ из образцов с различной удельной поверхностью: 2 м²/г (1), 11 м²/г (2), 0.8 м²/г (3). Показано, что нанопорошок W, синтезированный при 640°C для всех трех использованных прекурсоров является непирофорным α -W. Его горение может быть инициировано внешним источником; горение развивается в пространственно неоднородном режиме. Нанопорошок, синтезированный при 480°C из оксида вольфрама марки 1 и 2 является смесью α -W, β -W и WO_{2.9}; этот порошок пирофорен. Установлено, что пассивированный нанопорошок W, синтезированный при 480°C из оксида вольфрама марки 3, является β -W со следами WO₃ и WO_{2.9}. Температурный интервал синтеза β -W, полученного в работе, очень узкий: $470 \div 490^\circ\text{C}$. Удельная поверхность нанопорошков α -W составляет 10 ± 2 м²/г; у смеси β -W со следами WO₃ и WO_{2.9} она составляет 18 ± 1 м²/г.

Описаны экспериментальные исследования особенностей горения компактных образцов из непассивированных нанопорошков железа и влияния пористости этих компактных образцов на динамику их разогрева на воздухе. Исследованы закономерности саморазогрева компактных образцов диаметром 5, 7 и 10 мм из пирофорных нанопорошков железа. Показано, что максимальная температура саморазогрева для образцов из нанопорошков железа одинаковой плотности практически не зависела от диаметра образцов и составляла $450 \div 480^\circ\text{C}$. Показано, что разогрев образца из непассивированного нанопорошка железа имеет неоднородный характер, хотя начинается одновременно по всей поверхности образца. Установлено, что максимальная температура саморазогрева уменьшается с увеличением от-

носительной плотности образцов, что свидетельствует о том, что процесс окисления лимитируется диффузионным подводом окислителя. Показано, что процесс взаимодействия образцов с воздухом носит поверхностный характер. Получено качественное согласие результатов теоретического анализа с экспериментальными данными. Показано, что для сохранения пирофорности образцов из нанопорошков железа в емкостях с притертой крышкой, эти емкости должны находиться в атмосфере инертного газа. Установлена зависимость режима взаимодействия образцов с воздухом от длительности нахождения бюксов на воздухе. Экспериментально установлена возможность пассивации образцов из нанопорошка железа при нахождении бюксов на воздухе. Время, необходимое для пассивации возрастает с увеличением диаметра образцов. Эксперименты показали, что пассивированные компактные образцы сохраняют свою химическую активность, например, их можно воспламенить вольфрамовой спиралью. Установлено, что при помещении образцов в печь, нагретую до 100 °С, пассивированный образец диаметром 5 мм не воспламеняется. Выдержка образца диаметром 5 мм на воздухе в течение часа при 110 °С не приводит к возгоранию или изменению его фазового состава. Для образцов диаметрами 7 мм и 10 мм наблюдается разброс температур воспламенения, что указывает на неполную пассивацию внутренней части этих образцов.

Полученные результаты означают, что оптимальным способом получения компактных образцов из нанопорошков железа при максимальном сохранении уникальных физико-химических свойств нанопорошка является прессование нанопорошка железа, полученного химико-металлургическим способом, в аргоне в таблетки диаметром 5 мм и высотой 5 мм (последнее обеспечивает постоянство плотности образца) и выдерживание их в бюксах с притертой пробкой в течение 20 мин. на воздухе. Все операции следует проводить при комнатной температуре.

Для заметок

ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ: ИНИЦИИРОВАНИЕ, КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

М.И. Алымов, Н.М. Рубцов, Б.С. Сеплярский

Подписано в печать 00.11.2020. Формат 70х100 1/16.
Гарнитура Times. Печ. л. 19,75.
Тираж 300 экз. Заказ № 0000.

Издатель – Российская академия наук

Оригинал-макет подготовлен
«Буки Веди»

Публикуется в авторской редакции

Отпечатано в «Буки Веди»
117246, г. Москва, проезд Научный, д. 19, этаж 2, ком. 6Д, оф. 202
+7 (495) 926-63-96, www.bukivedi.com, info@bukivedi.com

Издается в соответствии с постановлением Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 11 февраля 2019 г. № 01
и распространяется бесплатно