

6. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник/Под ред. В. П. Глушко.— М.: ВИНТИ, 1971.— Т. 1.
7. Dean A. M. et al. // 19th Symp. (Intern.) on Comb., 1982.
8. Bozzelli J. W., Dean A. M. J. Phys. Chem., 1989, 93, 3, 1058.
9. Chang W. D., Karra S. B., Senkan S. M. Comb. Sci. Techn., 1986, 49, 107.
10. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозафазных реакций.— М.: Наука, 1970.
11. Таблицы констант скоростей элементарных реакций в газовой жидкой и твердой фазе.— Черногоровка, 1972.
12. Baulch D. L. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions.— London, 1972.
13. Benson S. W., Haugen G. K. J. Phys. Chem., 1967, 71, 6, 1735.
14. Weisman M. A., Benson S. W. J. Phys. Chem., 1988, 92, 14, 4080.
15. Warnatz J. Combustion Chemistry.— N. Y.: Springer-Verlag, 1984.
16. Frenklach M., Warnatz J. Comb. Sci. Techn., 1987, 51, 4, 265.
17. Olson D. B., Gardiner W. C. Comb. Flame, 1978, 32, 2, 151.
18. Fifer R. A. // 17th Symp. (Intern.) on Comb., 1978.
19. Fifer R. A., Holmes H. E. J. Phys. Chem., 1982, 86, 15, 2935.
20. Levy J. M. et al. // 19th Symp. (Intern.) on Comb., 1982.
21. Louge M. Y., Hanson R. K. Comb. Flame, 1984, 58, 3, 291.
22. Salimian S., Hanson R. K., Kruger C. H. Comb. Flame, 1984, 56, 1, 83.
23. Hanson R. K., Salimian S. // Combustion Chemistry.— N. Y.: Springer-Verlag, 1984.
24. Fukutani S., Jinno H. // Progress in Astronautics and Aeronautics.— N. Y.: Springer-Verlag, 1985.— V. 105.
25. Glarborg P., Miller J. A., Kee R. J. Comb. Flame, 1986, 65, 2, 177.
26. Vandooren J. et al. Comb. Flame, 1986, 64, 2, 127.
27. Thorne L. R. et al. // 21th Symp. (Intern.) on Comb., 1986.
28. Timonen R. S., Ratajczak E., Gutman D. J. Phys. Chem., 1988, 92, 3, 651.
29. Kiefer J. H. et al. Comb. Flame, 1983, 51, 1, 79.
30. Kifer J. N., Mitchell K. I., Kern R. D. et al. J. Phys. Chem., 1988, 92, 3, 677.
31. Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J. C. // Ibid.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 19/1 1989,
после доработки — 5/VI 1989

УДК 536.46 : 532.5 : 621.762

В. К. Смоляков

МАКРОСТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

Горение безгазовых составов сопровождается изменением пористости, размеров и формы сгоревших образцов. Наиболее заметны такие изменения, когда в ходе взаимодействия происходит плавление исходных реагентов или продуктов, при котором вещество переходит в текучее состояние. Изменение макроструктуры горящего образца в этом случае кроме изменений, связанных с различием плотностей исходных веществ и продуктов реакции, обусловлено жидкофазным спеканием и разрыхляющим (вспучивающим) действием фильтрующегося в порах инертного газа. В работе на основе представлений механики гетерогенных сред [1, 2] рассматриваются структурные изменения при стационарном адиабатическом горении безгазовых систем, содержащих легкоплавкий компонент.

Модель безгазового горения, учитывающая структурные изменения

В общем случае структурные изменения реагирующего образца неоднородны. Указанное обстоятельство не имеет принципиального значения, однако существенно осложняет решение. Ограничиваясь качественным анализом влияния структурных изменений на горение, будем рассматривать одномерную задачу. В тех случаях, когда образец увеличивается, результаты можно сопоставлять с горением образцов в жестких

непроницаемых бронировках, например, часто используемых в экспериментальной работе кварцевых трубок.

Плавление одного из реагентов (как правило, металла) приводит к резкому увеличению скорости реагирования, связанного с возрастанием межфазной поверхности взаимодействия и интенсификацией процессов переноса. Поэтому температуру плавления можно рассматривать как естественную «обрезку» [3] источника тепловыделения и считать, что химическое реагирование, как и структурные изменения, происходит после появления жидкой фазы. Гетерогенную смесь после плавления одного из компонентов можно представить совокупностью твердожидких капель радиуса R_0 , состоящих из расплавленной частицы более крупного легкоплавкого реагента (металла) и контактирующих с ней мелких частиц тугоплавкого. Такое представление качественно отражает данные металлографических исследований зоны прогрева «закаленных» образцов.

Система уравнений, описывающая одномерное движение гетерогенной среды, включает законы сохранения массы и импульса газовой и конденсированной фаз [1, 2], которые применительно к рассматриваемой задаче можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial (m\rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial (m\rho_1 v_1)}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial [(1-m)\rho_2]}{\partial t} + \frac{\partial [(1-m)\rho_2 v_2]}{\partial x} &= 0, \\ m\rho_1 \left(\frac{\partial v_1}{\partial t} + v_1 \frac{\partial v_1}{\partial x} \right) &= -m \frac{\partial p}{\partial x} + F_1, \\ (1-m)\rho_2 \left(\frac{\partial v_2}{\partial t} + v_2 \frac{\partial v_2}{\partial x} \right) &= \frac{\partial [\sigma(1-m)]}{\partial x} - p \frac{\partial m}{\partial x} + \frac{\partial p_{\text{л}}}{\partial x} - F_1, \end{aligned} \quad (1)$$

где ρ_i , v_i — плотности и скорости газовой ($i=1$) и конденсированной ($i=2$) фаз; m — пористость; p — давление газа в порах; $p_{\text{л}} = 3\varepsilon(1-m)^2/R_0$ — эффективное лапласово давление в конденсированной фазе [4], определяющее интенсивность спекания; ε — поверхностное натяжение; $F_1 = \mu m^2(v_2 - v_1)/k_{\text{п}}$ — сила межфазного трения; $k_{\text{п}} \approx 4m^3 R_0^2 / 150(1-m)^2$ — коэффициент проницаемости [5]; μ — вязкость газа.

Выражения для лапласового давления и проницаемости содержат радиус твердожидких капель. Величина R_0 в общем случае может изменяться в ходе химической реакции при различных плотностях исходных веществ и продукта, а также под действием межфазной силы трения. В дальнейшем характерный радиус твердожидких капель будем полагать неизменным, а изменение лапласового давления и проницаемости учитывать только через изменение пористости.

Для вязкого течения реологическое соотношение, связывающее напряжение σ и скорость деформации, имеет вид

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

где $\eta = \eta_*(T_2)f(\varphi)$ — вязкость суспензии, состоящей из жидкого металла и тугоплавких мелкодисперсных частиц других реагентов и продукта; $\eta_*(T_2) = \eta_0 \exp(E_*/RT_2)$, η_0 , E — вязкость, предэкспонент и энергия активации вязкости жидкого металла; T_2 — температура конденсированной фазы; R — универсальная газовая постоянная; $f(\varphi)$ — функция, отражающая влияние объемной концентрации твердой фазы φ на вязкость.

Пренебрегая энергией движения фаз, работой сил давления, диссипативным тепловыделением, различием теплоемкостей реагентов и продуктов и всеми зависимостями теплофизических и кинетических параметров кроме тех, которые связаны с макроструктурой образца, запишем

уравнения теплового баланса фаз и химической реакции в виде

$$c_1 \rho_1 m \frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \rho_1 c_1 m \frac{\partial T_1}{\partial x} + \kappa (T_2 - T_1), \quad (3)$$

$$(1 - m) c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) - v_2 \rho_2 c_2 (1 - m) \frac{\partial T_2}{\partial x} + \rho_2 (1 - m) Q \Phi - \kappa (T_2 - T_1);$$

$$\Phi = k_0 \exp(-E/RT) F(\alpha) = \frac{\partial \alpha}{\partial t} + v_2 \frac{\partial \alpha}{\partial x}, \quad (4)$$

где T_1 — температура газа; $c_1, c_2 = c_T + \xi L \delta (T_2 - T_n)$ — теплоемкости газовой и конденсированной фаз; T_n, L — температура и теплота плавления металла; ξ — массовая доля металла в смеси; δ — дельта-функция; Q, Φ, k_0, E — тепловой эффект, скорость, предэкспонент и энергия активации химической реакции; $F(\alpha)$ — кинетический закон взаимодействия; α — глубина превращения. Коэффициенты теплопроводности и межфазного теплообмена удобно представить в виде

$$\lambda = \lambda_0 f_1(m), \quad \kappa = \kappa_0 f_2(m, Nu).$$

Здесь λ_0, κ_0 — постоянные; $f_1(m), f_2(m, Nu)$ — безразмерные функции, характеризующие влияние пористости и числа Нуссельта $Nu = 2R_0 \alpha_1 / \lambda_1$; λ_1, α_1 — теплопроводность газа и коэффициент теплоотдачи. Давление и плотность газа связаны уравнением состояния

$$p = \rho_1 R T_1 / M_1, \quad (5)$$

M_1 — молекулярная масса газа. Плотность конденсированной фазы ρ_2 определяется плотностью смеси реагентов ρ_c , плотностью продуктов ρ_n и глубиной превращения

$$\rho_2 = \rho_c \rho_n / [\rho_c \alpha + \rho_n (1 - \alpha)].$$

Переходя в систему координат, движущуюся справа налево со скоростью горения u относительно беспористой смеси и, вводя безразмерные переменные и параметры

$$\begin{aligned} \pi &= p/p_*, \quad W_i = v_i/u, \quad \omega^2 = u^2 c_T \rho_n / k(T_r) \lambda_0, \quad s = \sigma/2 \eta_*(T_r) k(T_r), \quad \xi = x u c_T \rho_n / \lambda_0, \\ \Theta_i &= E(T_i - T_r) / R T_r^2, \quad \rho = \rho_1 / \rho_*, \quad \pi_0 = p_0 / p_*, \quad c = c_1 \rho_* / c_T \rho_n, \quad \psi = E_*/E, \\ \beta &= R T_r / E, \quad M = u^2 \rho_* / p_*, \quad \gamma = c_T R T_r^2 / Q E, \quad L_* = L E / R T_r^2 c_T, \quad \Gamma = p_*/2 \eta_*(T_r) \times \\ &\times k(T_r), \quad \rho_T = \rho_c / \rho_n, \quad T = 3\varepsilon / R_0 \eta_*(T_r) k(T_r), \quad \Theta_n = E(T_n - T_r) / R T_r^2, \quad \Omega = \\ &= 150 \mu \lambda_0 / 4 c_T \rho_n p_* R_0^2, \quad Pr = 2 c_T \eta_*(T_r) / \lambda_0, \quad v = \kappa_0 / c_T \rho_n k(T_r), \quad \Theta_{0,*} = E(T_{0,*} - \\ &- T_r) / R T_r^2, \quad \rho_0 = \pi_0 (2 + \beta \Theta_*) / (1 + \beta \Theta_0), \end{aligned}$$

систему (1) — (5) и граничные условия к ней запишем в виде

$$m \rho (1 + W_1) = m_0 \rho_0, \quad (6)$$

$$(1 - \alpha + \alpha \rho_T)^{-1} (1 - m) (1 + W_2) = (1 - m_0), \quad (7)$$

$$M m_0 \rho_0 \frac{dW_1}{d\xi} = -m \frac{d\pi}{d\xi} + \Omega \frac{(1 - m)^2}{m} (W_2 - W_1), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} (1 - m_0) Pr^{-1} \rho_T \omega^2 \frac{dW_2}{d\xi} &= \frac{d[s(1 - m)]}{d\xi} - T(1 - m) \frac{dm}{d\xi} - \\ &- \Gamma \pi \frac{dm}{d\xi} - \Gamma \Omega \frac{(1 - m)^2}{m} (W_2 - W_1), \end{aligned} \quad (9)$$

$$s = f(\varphi) \omega^2 \exp\left(-\frac{\psi \Theta_2}{1 + \beta \Theta_2}\right) \frac{dW_2}{d\xi} - \Gamma \pi - \frac{T}{2} (1 - m)^2, \quad (10)$$

$$\frac{d\alpha}{d\xi} = \frac{(1 - m) F(\alpha)}{(1 - m_0) \omega^2 (1 - \alpha + \rho_T \alpha)} \exp\left(-\frac{\Theta_2}{1 + \beta \Theta_2}\right), \quad (11)$$

$$\pi = \rho (1 + \beta \Theta_1) / (1 + \beta \Theta_*), \quad (12)$$

$$\frac{d}{d\xi} \left[f_1(m) \frac{d\Theta_2}{d\xi} \right] - (1 - m_0) \rho_T [1 + \xi L_* \delta(\Theta_2 - \Theta_1)] \frac{d\Theta_2}{d\xi} + \\ + \rho_T \frac{(1 - m_0)}{\gamma} \frac{d\alpha}{d\xi} = \frac{\nu f_2(m, Nu)}{\omega^2} (\Theta_2 - \Theta_1), \quad (13)$$

$$\rho_0 m_0 \frac{d\Theta_1}{d\xi} = \frac{\nu f_2(m, Nu)}{c \omega^2} (\Theta_2 - \Theta_1); \quad (14)$$

$$\xi = -\infty: \Theta_1 = \Theta_2 = \Theta_0, \alpha = 0, m = m_0, W_i = 0, \pi = \pi_0, \\ \xi = H: d\Theta_i/d\xi = 0, \alpha = 1, \pi = \pi_0. \quad (15)$$

Условия (15) соответствуют квазистационарному режиму горения полубесконечного образца, когда фронт достаточно удален от открытого конца ($\xi = H$) и его перемещение не сопровождается существенным изменением условий фильтрации. Здесь p_0 , ρ_0 — давление и плотность газа в исходной смеси; T_0 , m_0 — начальные температура и пористость. В качестве масштабных величин выбраны нормальное атмосферное давление p_* и плотность ρ_* , которым соответствует температура T_* и адиабатическая температура горения

$$T_T = T_0 + \frac{(1 - m_0)(Q - \xi L)}{c_T(1 - m_0 + m_0 c \rho_0 / \rho_T)}. \quad (16)$$

Выражение (16) получено после интегрирования суммы уравнений (3) с использованием соотношений, следующих из уравнений неразрывности.

Формула (8) содержит малый параметр M — отношение квадратов скоростей горения и звука. Пренебрегая членом, содержащим M , из (8) получим уравнение стационарной фильтрации в форме закона Дарси

$$\frac{d\pi}{d\xi} = \Omega \frac{(1 - m)^2}{m^2} (W_2 - W_1). \quad (17)$$

Таким образом, основанием использования в задачах горения стационарных законов фильтрации является малость параметра M .

Исключая скорости движения фаз W_1 , W_2 и напряжение s , вместо (6) — (10), (17) получим два уравнения, определяющие изменение давления и пористости в волне горения:

$$\frac{d\pi}{d\xi} = \Omega \frac{(1 - m)^2}{m^2} \left[\frac{(1 - m_0)(1 - \alpha + \alpha \rho_T)}{(1 - m)} - \frac{m_0 \pi_0 (1 + \beta \Theta_1)}{m \pi (1 + \beta \Theta_0)} \right], \quad (18)$$

$$\frac{dm}{d\xi} = \frac{[\Gamma(\pi - \pi_0) - m(1 - m)^2 T/2](1 - m)}{(1 - m_0) f(\varphi) \omega^2 \exp[-\psi \Theta_2 / (1 + \beta \Theta_2)] (1 - \alpha + \alpha \rho_T)} + \\ + \frac{(1 - \rho_T)(1 - m)}{(1 - \alpha + \alpha \rho_T)} \frac{d\alpha}{d\xi} + \frac{\text{Pr}^{-1} \rho_T \omega^2 [(m - m_0) + \alpha(\rho_T - 1)(1 - m_0)]}{f(\varphi) \omega^2 \exp[-\psi \Theta_2 / (1 + \beta \Theta_2)]}. \quad (19)$$

Оценим входящие в (19) безразмерные параметры Γ , T , Pr . Подставляя характерные значения $\varepsilon \approx 1$ Н/м, $\rho_* = 10^5$ Па, $R_0 \approx 10^{-3} \div 10^{-4}$ м, $k(T_T) \approx 10^{-2} \div 10^2$ с $^{-1}$, $\eta_*(T_T) \approx 10^{-3} \div 10^{-2}$ Па·с, получим $\Gamma \approx 10^5 \div 10^{10}$, $T \approx 10^3 \div 10^9$, $\text{Pr}^{-1} = a_T \rho_T / 2 \eta_*(T_T)$, где $a_T = \lambda_0 / c_T \rho_T \approx 10^{-6}$ м 2 /с — температуропроводность составляет ~ 1 — 10 . Поэтому в (19) можно пренебречь членом, пропорциональным Pr^{-1} , т. е. инерционной составляющей. Полученное в этом случае уравнение

$$\frac{dm}{d\xi} = \frac{(1 - m)(1 - \rho_T)}{(1 - \alpha + \alpha \rho_T)} \frac{d\alpha}{d\xi} + \frac{(1 - m)[\Gamma(\pi - \pi_0) - m(1 - m)^2 T/2]}{(1 - m_0) f(\varphi) \rho_T \omega^2 \exp[-\psi \Theta_2 / (1 + \beta \Theta_2)]} \quad (20)$$

представляет собой условие равновесия.

Система уравнений (11), (13) — (15), (18), (20) и соотношения для $F(\alpha)$, $f(\varphi)$, $f_1(m)$, $f_2(m, Nu)$ образуют модель безгазового горения в условиях макроструктурных изменений. Используя общую модель, легко

получить ряд частных, имеющих самостоятельный интерес. Например, значению $\Omega = 0$ соответствует горение без фильтрационных затруднений ($\pi = \pi_0$). В рамках последнего предположения можно исследовать влияние объемных изменений ($T = 0$) или спекания ($\rho_r = 1$), т. е. приравняв нулю определенные параметры Ω , T , а $\rho_r = 1$, можно анализировать частные случаи. Для получения традиционной безгазовой модели [6, 7] параметры T , Ω , v^{-1} необходимо приравнять нулю, а ρ_r — единице.

Анализ частных моделей

В дальнейшем рассматривается предельный случай межфазного теплообмена $v = \infty$, при котором температуры фаз равны ($\Theta_1 = \Theta_2$) и вместо двух уравнений (13), (14) имеется одно

$$\frac{d}{d\xi} \left[f_1(m) \frac{d\Theta_2}{d\xi} \right] + \frac{(1-m_0)}{\gamma} \rho_r \frac{d\alpha}{d\xi} - [\rho_r(1-m_0) + \rho_r(1-m_0)\xi L_* \delta(\Theta_2 - \Theta_n) + \rho_0 m_0 c] \frac{d\Theta_2}{d\xi} = 0. \quad (21)$$

Функцию $f_1(m)$, представляющую в данном случае влияние пористости на эффективную теплопроводность образца, возьмем в простейшем виде

$$f_1(m) \approx 1 - m, \quad (22)$$

отражающем в первом приближении известные экспериментальные результаты [8—10]. Влияние объемной концентрации твердых частиц на вязкость суспензии характеризуется выражением [4]

$$f(\varphi) = 1/(1 - 5\varphi/2). \quad (23)$$

Доля тугоплавкой составляющей изменяется в ходе реакции

$$\varphi = \frac{\rho_r \alpha + \varphi_0(1 - \alpha)}{1 - \alpha + \rho_r \alpha}, \quad (24)$$

φ_0 — начальное значение.

Для реакций, лимитируемых диффузией через слой образующегося твердого продукта, типичен кинетический закон [11]

$$F(\alpha) = 1/\alpha, \quad (25)$$

а при диффузном растворении компонентов в образующемся растворе — расплаве [12]¹

$$F(\alpha) = 1 - \alpha. \quad (26)$$

В последнем случае характерные значения энергии активации жидкофазной диффузии близки к энергии активации вязкого течения. Согласно [16, 17], $E - E_* \approx RT$, т. е. $\psi \approx 1 - (1 + \beta\Theta_2)\beta$, а произведение температурных зависимостей вязкости и химической реакции, контролируемой жидкофазной диффузией,

$$\exp\left(-\frac{\psi\Theta_2}{1 + \beta\Theta_2}\right) \exp\left(\frac{\Theta_2}{1 + \beta\Theta_2}\right) \approx \exp(\beta\Theta_2) \approx 1.$$

Это позволяет рассматривать единую температурную зависимость коэффициента вязкости и константы скорости химической реакции.

Объемные изменения. Рассмотрим случай, когда структурные изменения обусловлены только различием плотностей исходных веществ и продуктов. Такая ситуация характерна для твердофазного горения, когда другие процессы макроструктурных изменений заторможены.

Решение (20) при $\Gamma = T = 0$

$$m = 1 - (1 - m_0)(1 - \alpha + \alpha\rho_r) \quad (27)$$

¹ В экспериментальной практике ведущая роль жидкофазной диффузии наблюдается для интерметаллических систем [13—15].

аналогично полученному в [18] для систем металл — газ. Максимальное изменение пористости типичных безгазовых систем переходный металл IV группы — углерод, бор, связанное с объемными изменениями, для плотных ($m_0 \approx 0,3$) образцов достигает² 40 %. Скорость горения для кинетического закона (26)

$$\omega = \sqrt{\gamma \rho_\tau} \quad (28)$$

отличается от соответствующего выражения без учета структурных превращений в $\sqrt{\rho_\tau}$ раз. Поправка в скорость горения названных бинарных систем не превышает 10 %.

Спекание. В отсутствие объемных изменений ($\rho_\tau = 1$), фильтрационных затруднений ($\Omega = 0$) и одинаковых температурных зависимостях вязкости и химической реакции ($\psi = 1$) уравнения (14), (20) интегрируются независимо от (21). Решение, связывающее локальную пористость образца и глубину превращения

$$m = \frac{m_0 - (1 - m_0) aT/2}{1 - (1 - m_0) aT/2}, \quad (29)$$

$$a = \frac{5}{2} \alpha (1 - \varphi_0) + \frac{3}{2} \ln(1 - \alpha), \quad (30)$$

содержит многие качественные закономерности, имеющиеся в общей модели.

Начиная с некоторой глубины превращения³ $0 \leq \alpha \leq 1$, объемная концентрация твердой составляющей превосходит 2/5 и конденсированная фаза теряет текучесть. Соответствующее критическому выгоранию $\alpha_* = (2/5 - \varphi_0)/(1 - \varphi_0)$ значение

$$a = \left(1 - \frac{5}{2} \varphi_0\right) + \frac{3}{2} \ln \left[\frac{3}{2(1 - \varphi_0)} \right] \quad (31)$$

вместе с параметрами T , m_0 определяет конечную пористость m_k образца к моменту потери текучести.

Разрыхление. В другом предельном случае ($T = 0$) пористость увеличивается под действием газа в порах. Пренебрегая изменением давления в зоне реакции и считая, что истечение газа происходит через горячие продукты, имеющие конечную пористость m_k , из (18) найдем давление газа во фронте

$$\pi_*^2 \approx \pi_0^2 + \frac{2\Omega(1 - m_k)^2 \pi_0 m_0 H}{m_k^3 (1 + \beta \Theta_0)}. \quad (32)$$

Интегрируя (14), (20) при $\pi = \pi_*$, $\rho_\tau = 1$, получим

$$m = m_0 + a\Gamma(\pi_* - \pi_0), \quad (33)$$

где a определяется выражением (31). Конечная пористость находится из (32), (33) при $m = m_k$.

При вычислении m_k с использованием соотношения (31) может оказаться, что полученные результаты не имеют физического смысла ($m_k \leq 0$ или $m_k \geq 1$). Это означает, что окончание структурных изменений — достижение предельных величин ($m_k \approx 0$ или $m_k \approx 1$) — наступает при малых глубинах превращения. Значению $m_k \approx 0$ отвечает беспористое состояние образца, а $m_k \approx 1$ соответствует потеря связности конденсированной фазы. Глубину превращения α_k , при которой заканчиваются структурные изменения, можно найти из (29) или (33) и уравнения (30), положив $m = m_k = 1(0)$, $\alpha = \alpha_k$.

² Для бинарных систем величина ρ_τ определяется выражением $\rho_\tau = \rho_{A\tau V} / \rho_\pi (\rho_V M_A + \rho_A M_V)$, где M_A, V , $\rho_{A, V}$ — массовые концентрации и плотности реагентов.

³ По другим данным критическая объемная концентрация твердой фазы, при которой теряется текучесть, составляет 0,52 [19], 0,6 [20].

Скорость горения для узкой зоны реакции

$$\omega^2 = \frac{\nu}{(1-m_0)^2} B^{-1}, \quad B = \int_0^1 \frac{(1-\alpha) d\alpha}{(1-m)^2 F(\alpha)}. \quad (34)$$

Если структурные изменения прекращаются до окончания химической реакции, интеграл в (34) необходимо разбить на два

$$B = \int_0^{\alpha_*(\alpha_K)} \frac{(1-\alpha) d\alpha}{(1-m)^2 F(\alpha)} + \frac{1}{(1-m_K)^2} \int_{\alpha_*(\alpha_K)}^1 \frac{(1-\alpha) d\alpha}{F(\alpha)}.$$

Максимально возможное отклонение скорости горения при структурных изменениях составляет $(1-m_K)/(1-m_0)$.

В заключение остановимся на перспективах дальнейшего развития и применения предложенной модели. В рамках рассмотренной модели структурные превращения заканчиваются либо вследствие потери текучести к-фазы, либо при достижении предельных величин $m_K = 1(0)$. В реальных условиях спеканию противодействует давление газа в замкнутых порах (при $m \lesssim 0,1$) и примесное газовыделение.

При описании структурных изменений важное значение имеет знание реологических законов и зависимостей теплофизических и кинетических характеристик от структуры образца. Наряду с линейным соотношением между напряжением и деформацией (2) возможно использование других реологических законов, при этом следует учитывать влияние на кинетические константы (вязкость) химического взаимодействия. Особое значение имеет установление связи между величиной удельной межфазной поверхности реакции и ее изменением и кинетикой реакции.

Уточнение перечисленных зависимостей и учет неоднородного характера структурных изменений позволят проводить количественный анализ структурных превращений при безгазовом горении.

Автор благодарит И. Р. Шрейбера за ценные советы при обсуждении постановки задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нигматуллин Р. И. Динамика многофазных сред.— М.: Наука, 1987.— Т. 1.
2. Николаевский В. Н. Механика пористых и трещиноватых сред.— М.: Недра, 1984.
3. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
4. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания.— Киев: Наук. думка, 1972.
5. Ergun S. Chem. Eng. Progress, 1952, 28, 2, 89.
6. Мержанов А. Г. Теория безгазового горения. АН СССР. ОИХФ.— Препр.— М., 1973.
7. Хайкин Б. И. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975.
8. Чудновский А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов.— М.: Физматгиз, 1962.
9. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций.— М.: Мир, 1968.
10. Лыков А. В. Тепломассообмен.— М.: Энергия, 1978.
11. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел.— М.: Мир, 1983.
12. Мержанов А. Г., Румянов Э. Н. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 3, 188.
13. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. ФГВ, 1975, 11, 3, 343.
14. Прибытков Г. А., Семенова А. А., Итин В. И. ФГВ, 1984, 20, 5, 21.
15. Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В., Филатов В. М. и др. // Проблемы технологического горения.— Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981.— Т. 1.
16. Белащенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках.— М.: Атомиздат, 1970.
17. Вилсон Д. Р. Структура и свойства жидких металлов и сплавов.— М.: Металлургия, 1972.
18. Смоляков В. К. ФГВ, 1988, 24, 3, 18.
19. Ханпель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса.— М.: Мир, 1976.
20. Chong T. S., Christiansen E. B., Baer A. D. Polim. Sci., 1971, 15, 2007.

г. Тюмень

Поступила в редакцию 17/X 1988,
после доработки — 26/I 1989