

УДК 536.46

В.Г. Прокофьев, В.К. Смоляков**ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОСТРУКТУРЫ ПРОДУКТА
В НЕСТАЦИОНАРНОМ СВС-ПРОЦЕССЕ¹**

На основе механики гетерогенных реагирующих сред построена и исследована двухтемпературная двухскоростная математическая модель безгазового горения цилиндрических пористых образцов, учитывающая структурные и фазовые превращения. Обсуждены основные проблемы моделирования. Рассмотрена динамика формирования пористой структуры продуктов от стадии зажигания до выхода на устойчивый режим распространения фронта. Проанализировано изменение характеристик волны горения в нестационарном режиме в зависимости от диаметра образца. Обнаружены структурные колебания, приводящие к расслоению образца в автоколебательном режиме горения.

Ключевые слова: *самораспространяющийся высокотемпературный синтез, формирование макроструктуры, моделирование.*

Формирование структуры продукта и управление структурообразованием является одной из основных проблем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), сдерживающих широкое внедрение в практику технологий на его основе. В настоящей работе изложены развиваемые авторами представления об эволюции макроскопической структуры вещества в СВС-процессах – структуры, определяемой общей пористостью, распределением ее по объему, величиной пор или элементов, образующих пористую структуру, их удельной поверхностью, изменением размеров и формы сгоревших заготовок, наличием трещин и др. Моделирование макроструктурных превращений дает возможность оценить некоторые свойства синтезированного продукта: тепло- и электропроводность, прочность, проницаемость и др. и целенаправленно организовывать условия синтеза для получения требуемой структуры продукта.

Общие положения

В рамках механики многофазных сред [1] система уравнений для описания динамики структурных и химических превращений гетерогенной среды в неизотермических условиях может быть записана в виде уравнений неразрывности, характеризующих баланс масс компонентов и продуктов, уравнений движения каждой из фаз и уравнений теплопроводности в фазах. При изучении СВС-процессов исходные уравнения можно упростить [2]. В частности, в уравнениях сохранения импульса можно опустить инерционные члены и пренебречь действием вязкости газа через напряжение. В уравнениях сохранения энергии можно не учитывать энергию движения фаз и диссипативное тепловыделение. Наиболее сложными в постановке задачи являются следующие два момента.

Первый является специфическим для СВС-систем и связан с правильным выбором исходной структуры и тех величин, динамику которых необходимо отсле-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-00136-а).

живать для решения сформулированной задачи. Понятие СВС-систем включает огромное разнообразие различных гетерогенных сред. Построить универсальную модель структуры неоднородной среды невозможно. Наибольшее практическое распространение в практике СВС получили порошковые композиции. В теоретическом анализе развивается ячеистая модель исходной структуры, согласно которой смесь моделируется совокупностью ячеек (как правило, сферических), образованных одной частицей компонента, имеющего наименьшее количество частиц в единице объема, и приходящихся на нее в соответствии с заданной концентрацией частиц других компонентов. Для простоты полагается, что частицы каждого i -го компонента представляют собой одинаковые сферы радиусом R_i . Однако даже упрощенная модель исходной структуры не решает до конца задачу выбора исходной структуры в силу следующих обстоятельств. Интенсивность химического превращения в гетерогенной системе зависит от величины удельной межфазной поверхности реагирования. В так называемых безгазовых системах – смесях порошковых реагентов, реагирующих без участия газа, – начальная поверхность реакции незначительная. При заметно различающихся размерах частиц некоторые частицы реагентов вообще не имеют непосредственного контакта. В подавляющем большинстве безгазовых систем в ходе разогрева происходит плавление одного из компонентов. Появление жидкой фазы и ее растекание по поверхности и в объеме более тугоплавких частиц приводят к резкому увеличению межфазной поверхности и скорости реагирования. Известные оценки [3] свидетельствуют, что за исключением большого различия размеров частиц плавящегося R_B и тугоплавкого R_A компонентов ($R_B/R_A > 10^4$) растекание расплава – быстрый процесс, не лимитирующий скорость химического превращения. Несмотря на то, что растекание происходит быстро при незначительном химическом превращении, структурные изменения во время растекания могут быть существенны, поскольку в результате растекания исходная структура зернистого типа трансформируется в совокупность твердожидких капель. Этот этап изменения структуры наименее изучен. Поэтому структурные характеристики среды после растекания жидкости оцениваются из геометрических представлений с использованием некоторых дополнительных предположений о режимах растекания [4, 5]. Основной характеристикой смеси, определяемой на этом этапе, является размер твердожидких капель суспензии R_0 , представляющих собой характерный структурный элемент. Отсутствие заметного химического реагирования и структурных изменений до появления расплава в безгазовых системах позволяет считать «началом» химических и структурных превращений температуру плавления легкоплавкого реагента. В гибридных системах, один из реагентов в которых газ, поверхность реакции велика и в исходной смеси, а появление расплава может, наоборот, уменьшить ее в результате жидкофазного спекания. Следует подчеркнуть, что чем более полным будет описание исходной структуры, тем точнее будут результаты моделирования структурных превращений. Поэтому в некоторых случаях для получения структуры с заданными по результатам моделирования характеристиками, а также для корректного анализа закономерностей горения с учетом структурных превращений возможна специальная предварительная подготовка смеси: сфероизация порошков, плакирование, рассев на узкие фракции, гранулирование и т. п.

Вторая трудность в постановке задачи, традиционная для механики многофазных сред, и состоит в задании замыкающих соотношений, связывающих теплофизические, фильтрационные, реологические величины с макроструктурными характеристиками гетерогенной среды. Структурные, химические и фазовые пре-

вращения еще больше затрудняют определение таких соотношений. Кроме того, в волновом режиме СВС узость фронта горения, где проходят превращения, обуславливает грубость представления гетерогенной смеси в ней как статистического ансамбля. В силу отмеченных обстоятельств на современном этапе развития рассматриваемого направления построены модели не могут дать точных числовых значений. Для качественного описания и оценок следует использовать простые замыкающие соотношения, правильно отражающие наиболее характерное влияние осредненных структурных факторов. Например, пропорциональность эффективных величин теплопроводности и теплообмена между конденсированной и газовой фазами объемной доли конденсированного вещества. Отметим также трудности выбора реологического закона, связывающего напряжения и скорости деформации и силы фильтрационного сопротивления в среде, меняющей структуру.

В общем случае структурные изменения в реагирующей среде неоднородны, что осложняет решение. Вместе с тем экспериментальные данные по горению систем, образующих тугоплавкие продукты (например, [6, 7]), свидетельствуют, что основное изменение размеров образцов при горении происходит в направлении распространения фронта и практически не заметно в перпендикулярном. Этот факт, как предполагается в [8], связан с узостью волны горения x^* в сравнении с диаметром образца d . В этом случае релаксация напряжений, связанных с возмущающим действием волны горения, проходит в направлении ее распространения, и движение конденсированной фазы можно описывать в одномерном приближении. Когда текучесть вещества сохраняется (например, при образовании жидкого продукта [8]), могут изменяться не только длина образца, но его диаметр и форма. В таком случае следует рассматривать неоднородную модель структурных превращений. Одномерное уравнение для движения газа относится только к случаю бронированной боковой поверхности, например при СВС в трубчатом реакторе. В экспериментальной практике часто используют небронированные образцы, длина которых превышает диаметр. В этом случае газообмен с внешней средой осуществляется через боковую поверхность. Уравнение движения газа для такого процесса также должно быть неоднородным. Однако для получения оценок и качественного описания можно использовать одномерное уравнение движения газа, полагая, что длина зоны фильтрации (масштаб газообмена с внешней средой) равна радиусу образца.

Развиваемый подход к описанию макроструктурных превращений позволяет моделировать взаимосвязанное влияние силового действия фильтрующегося в порах газа (инертного или активного), жидкофазного спекания (коагуляции) капель суспензии, меняющей в ходе реакции реологические свойства, объемных изменений конденсированной фазы в результате химического превращения и внешней нагрузки. Прогностические свойства моделей зависят от многих условий, в том числе от точности замыкающих соотношений, связывающих физико-химические параметры со структурой среды, правильного задания исходной структуры, организации синтеза и выбора тех величин, динамику которых необходимо отслеживать для решения конкретной задачи. Отсутствие надежных данных по связи тепловых, гидродинамических и реологических величин с изменяющимися структурными характеристиками гетерогенной реагирующей среды не позволяет проводить точные количественные расчеты. В то же время исследование моделей позволяет делать оценки, проводить качественное описание, открывают возможность управления структурообразованием.

Основной величиной, определяющей изменение макроструктуры среды, являются пористость m и распределение ее в сгоревшем образце. Зная пористость и характерный размер структурного элемента R_0 , можно найти другие осредненные параметры структуры и оценить некоторые эксплуатационные характеристики синтезированных материалов.

Математическая модель

Рассмотрим горение пористого полубесконечного цилиндрического образца, сформованного из бинарной безгазовой смеси реагентов А+В. В одностадийной необратимой реакции образуется продукт F. Компонент В полагаем легкоплавким, вещества А, F – тугоплавкими; в порах и вне образца находится инертный газ.

Уравнения модели для двухфазной (конденсированное вещество и инертный газ) среды можно представить в виде [9–11]

$$\frac{\partial(m\rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial(m\rho_1 v_1)}{\partial x} = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial[(1-m)\rho_2]}{\partial t} + \frac{\partial[(1-m)\rho_2 v_2]}{\partial x} = 0; \quad (2)$$

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

$$m \frac{\partial p}{\partial x} = -f_2; \quad (4)$$

$$2(1-m)\eta_k \frac{\partial v_2}{\partial x} = p - p_0 - m p_L; \quad (5)$$

$$c_1 \rho_1 m \left(\frac{\partial T_1}{\partial t} + v_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} \right) = \chi_* (T_2 - T_1); \quad (6)$$

$$(1-m)c_2 \rho_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial t} + v_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \right) + Q^* J - \chi_* (T_2 - T_1) - \frac{\chi}{d} (T_2 - T_0); \quad (7)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + v_2 \frac{\partial \alpha}{\partial x} = f(\alpha) k(T_2). \quad (8)$$

Уравнения неразрывности (1) – (3) описывают массовый баланс газа, всего конденсированного вещества, состоящего из реагентов и продукта, и продукта. Уравнения движения и теплового баланса газовой (4), (6) и конденсированной (5), (7) фаз записаны с учетом приведенного выше обсуждения. Скорость химического превращения определяется уравнением (8). В (1) – (8) приняты следующие обозначения: x, t – координата и время; m – пористость; v_1, v_2 – скорости газовой и конденсированной фаз; ρ_1, ρ_2 – плотности фаз; α – полнота химического превращения по продукту реакции; $f(\alpha)$ – кинетический закон; f_2 – сила вязкого взаимодействия фаз; p, p_0, p_L – давление газа в порах, начальное (внешнее) давление, лапласово давление; η_k – вязкость конденсированной фазы; T_1, T_2, T_0 – температуры фаз и начальная температура; λ_2 – коэффициент теплопроводности конденсирован-

ной фазы; χ^* , χ – коэффициенты межфазного и внешнего теплообмена. Вязкость твердожидкой суспензии $\eta_k = \eta_*(T_2)f_k(\varphi)$, где $\eta_*(T_2) = \eta_0 \exp(E_*/RT_2)$, η_0 , E_* – вязкость, предэкспонент и энергия активации вязкого течения расплава; $f_k(\varphi)$ – функция стесненности, отражающая влияние на текучесть объемной концентрации тугоплавкой составляющей φ , которая, в свою очередь, зависит от глубины превращения. Величины ρ_1 , ρ_2 , λ_2 , ρ_L , $f_k(\varphi)$, f_2 , φ , χ^* , χ и их зависимости от параметров обсуждены и выписаны в [9]

В предположении равенства теплоемкостей всех компонентов реакционной смеси теплоемкость конденсированной фазы определяется соотношением $c_2 = c_2^0 + (1 - \alpha)(1 - c_0)L_B\delta(T_L - T_2)$, где L_B – теплота плавления компонента В, c_2^0 – теплоемкость конденсированной фазы без учета плавления, $(1 - c_0)$ – массовая концентрация В в исходной смеси, $\delta(T_L - T_2)$ – дельта-функция Дирака. Тепловой эффект реакции $Q^* = Q + (1 - c_*)L_B e(T_2 - T_L)$, где Q – тепловой эффект реакции образования твердого продукта из твердых реагентов, $(1 - c_*)$ – массовая концентрация В в продукте, $e(T_2 - T_L)$ – единичная функция Хевисайда.

Так как массовая скорость образования продукта реакции в единице объема $J = (1 - m)\rho_2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} + v_2 \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right)$, то это позволяет исключить из рассмотрения уравнение (3). В случае ламинарного течения газа уравнение (4) принимает вид закона Дарси

$$v_1 = v_2 - \frac{4}{150} \frac{R_0^2}{\eta_1} \frac{m^2}{(1 - m)^2} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (9)$$

где η_1 – вязкость газа.

Общий вид граничных и начальных условий определяется условиями организации синтеза. В случае небронированного образца граничные и начальные условия имеют вид

$$\begin{aligned} x = 0: \quad T_2 = T_w \quad (t < t_w), \quad \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0 \quad (t \geq t_w), \quad T_1 = T_w, \quad p = p_0, \quad v_2 = 0; \\ x \leq (x_L - d/2) : \quad p = p_0; \\ x \geq (x_L + d/2) : \quad p = p_0; \\ x = \infty : \quad \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0; \end{aligned} \quad (10)$$

$$t = 0: \quad \alpha = 0, \quad m = m_0, \quad \rho_1 = \rho_0, \quad T_1 = T_2 = T_0. \quad (11)$$

В условиях (10) T_w , t_w – температура накаливаемой стенки и время ее действия (зажигания); x_L – координата фронта горения, в качестве которой выбиралась координата плавления реагента В.

С условиями (10), (11) система уравнений, (1), (2), (5) – (9) представляет собой двухтемпературную и двухскоростную математическую модель, описывающую неадиабатическое горение полуограниченного небронированного с боковой поверхности пористого цилиндрического образца, сформованного из бинарной безгазовой смеси. Образец зажигается проницаемой накаливаемой стенкой, а газообмен

с внешней средой моделируется газообменом через зоны продуктов и исходной смеси с длиной фильтрации, равной половине диаметра образца d .

Для сокращения числа параметров, выделения основных из них и удобства анализа результатов математическая модель приводилась к безразмерному виду, аналогичному [9–11]. В качестве масштабов выбраны адиабатическая температура горения T_F , плотность исходной смеси ρ_c , нормальное давление газа p_* , характерные длина и время $x_* = \sqrt{\lambda_0 t_* / c_2^0 \rho_c}$, $t_* = c_2^0 R T_F^2 k^{-1} (T_F) / Q^* E$. Кроме традиционных для макрокинетики безразмерных величин задача содержит новые, определяющие динамику структурных превращений. К ним относятся

$$Pe_f = \frac{4R_0^2 p_* c_2^0 \rho_c}{150\eta_1 \lambda_0}, \quad m_0, \quad \rho_2^k = \frac{\rho_F}{\rho_c},$$

$$F_1 = p_* \eta_0^{-1} \exp(-E_* / RT_F) t^*, \quad F_2 = \frac{3\varepsilon}{R_0} \eta_0^{-1} \exp(-E_* / RT_F) t^*.$$

Величина Pe_f определяет фильтрационные свойства пористой среды, а отношение плотностей продукта и смеси ρ_2^k – объемные изменения при химической реакции. Параметр F_1 характеризует разрыхляющее действие фильтрующегося в порах газа. Влияние поверхностных сил, уменьшающих пористость, отражает параметр F_2 (ε – коэффициент поверхностного натяжения расплава).

Основные результаты

Численное моделирование позволяет выявить и изучить различные этапы синтеза, в том числе зажигание, выход на установившийся режим, характер этого режима и его устойчивость. Метод решения и зональная структура стационарной волны горения, определяемая параметрами конденсированной и газовой фаз, детально описаны в [10]. Нестационарные режимы горения бронированного с боковой поверхности образца рассмотрены в [11], в том числе для случая механического поджигания образца. Рассматривается горение стехиометрической смеси ($c_0 = c_*$).

Зажигание

Большинство СВС-систем трудно воспламенить. Энергия, необходимая для зажигания систем с тугоплавкими продуктами реакции, на 1–2 порядка выше, чем энергия зажигания пироксилина, баллиститных порохов и смесевых ракетных топлив [12]. Исследование зажигания безгазовых систем (Ti–C, Ti–B и т.д.) представляет интерес как для СВС-технологий, так и для развития теории зажигания гетерогенных систем.

На этапе зажигания в зависимости от соотношения параметров F_1 , F_2 , Pe_f и m_0 обнаружено два сценария развития процесса. В первом случае вблизи стенки происходит компактирование (уменьшение пористости) образца за счет поверхностных сил с последующим затем ростом скорости горения. Во втором – тепловой удар вблизи проницаемой накаливаемой поверхности приводит к скачкообразному увеличению пористости до значений 0,7–0,8. Это ухудшает теплопередачу от накаливаемой стенки в образец через уже образовавшийся высокопористый слой продукта. Температура конденсированной фазы на этом этапе не превышает температуру внешнего источника – температуру стенки. Формирование прогретого слоя

проходит с большим периодом индукции, завершающимся вспышкой на некотором расстоянии от стенки. Зажигание составов с малой пористостью, при условии, что $F_1 > F_2$, происходит по второму варианту. В экспериментах второй вариант может наблюдаться как отслоение образца от поверхности зажигания. При ограниченном времени нагрева выход на устойчивый режим горения в этом случае может не произойти.

В качестве критерия зажигания рассматривалось условие достижения максимума скорости горения – момент вспышки. Обнаружена сильная зависимость времени зажигания от начальной пористости при слабой газопроницаемости и высоком начальном давлении инертного газа. Причем, если для малых m_0 реализуется зажигание по первому сценарию, то при $m_0 > 0,4$ – по второму. Для образцов с высокой газопроницаемостью и при малой концентрации газа в порах время зажигания слабо зависит от начальной пористости рис. 1.

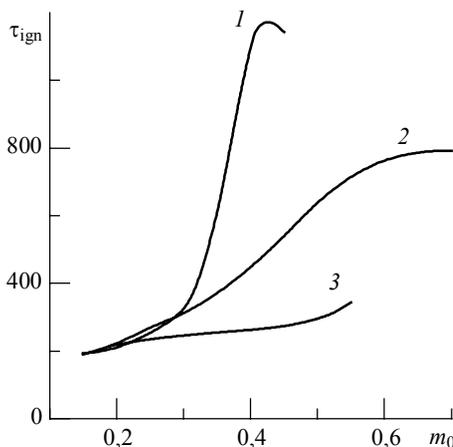


Рис. 1. Зависимости времени зажигания от пористости образца при различных газопроницаемостях образца и начальных давлениях газа: 1 – $Pe_f = 4$, $p_0/p_* = 3$; 2 – $Pe_f = 4$, $p_0/p_* = 0,25$; 3 – $Pe_f = 60$, $p_0/p_* = 0,25$

Выход на режим горения

В стационарном режиме с течением времени распределение всех искомым величин в волне горения устанавливается и перемещается с постоянной скоростью, равной скорости горения. При этом скорость движения несгоревшей части образца v_{2k} всегда меньше стационарной скорости горения и средних значений скоростей фильтрации газа. Основное изменение макроструктуры образца приходится на начальный этап, отвечающий наибольшему дисбалансу сил разрыхления и спекания при минимальной вязкости конденсированной фазы. Распределения температур фаз, глубины превращения и пористости в стационарной волне горения монотонны. Обнаружена этапность формирования макроструктуры в системах с легкоплавким компонентом: изменение структуры в результате движения твердожидкой массы проходит быстрее, чем из-за разницы удельных объемов реагентов и продуктов.

В экспериментальной практике СВС варьируемыми параметрами являются размеры частиц компонентов, исходная относительная плотность (начальная пористость), диаметр образца, давление инертного газа в реакторе. Для этих параметров и для стационарного режима горения были получены расчетные зависимости скорости горения и относительного удлинения и сопоставлены с известными экспериментальными данными по горению систем переходный металл IV группы – углерод (бор), реагирующие в которых проходит в целом по моделируемой схеме: легкоплавкий реагент + тугоплавкий реагент = тугоплавкий продукт [9–10]. При этом скорость горения u рассчитывали как скорость перемещения координаты появления расплава ($T_2 = T_L$), а относительное удлинение по формуле

$$\Delta = \left(\int_0^{\tau} v_{2k} d\tau \right) / \xi_L, \text{ т.е. как отношение удлинения } \Delta H \text{ к текущей } H \text{ длине образца.}$$

Наряду со стационарными режимами, научный и практический интерес представляют нестационарные режимы, которые характеризуются неравномерным пространственным и временным распространением фронта химического и структурного превращений. Одно из наиболее интересных проявлений нестационарного одномерного распространения фронта химической реакции в безгазовых системах – автоколебательное горение, представляющее собой чередование вспышек и депрессий. Главная причина этого – тепловая неустойчивость, вызванная избытком энтальпии в волне горения [13]. Такой режим горения характеризуется возникновением неоднородной структуры продукта: расслоением сгоревшего образца на отдельные слабо связанные между собой части («лепешки»), внутренняя структура и размер которых транслируются по всему сгоревшему образцу. При этом для характерных масштабов структурных элементов смеси (размеров частиц) 10^{-6} – 10^{-4} м толщина слоев составляет 10^{-3} – 10^{-2} м. То есть в автоколебательных режимах, в отличие от стационарных, наблюдается определенное упорядочение исходной хаотичной среды (смеси частиц) в макроскопическом масштабе, превышающем начальный на один-два порядка.

Распространение фронта горения с выходом на автоколебательный режим (распределения скорости горения u и пористости m) представлено на рис. 2. Минимальное значение пористости соответствует минимуму скорости горения. Соответствующие распределения давления имеют более сложный вид. В момент вспышки имеются два локальных максимума давления: первый приходится на зону прогрева, как и в стационарной волне горения, второй находится в зоне химических реакций. Минимум давления, разделяющий эти два максимума, приходится на границу зоны структурных превращений. Положение максимума давления в зоне химической реакции с развитием пульсации меняется незначительно; максимум давления в зоне прогрева перемещается со скоростью движения точки плавления (скоростью горения). Распределение давления в момент вспышки аналогично структуре ударной волны в газе, где за волной сжатия следует волна разрежения. На стадии депрессии профиль давления аналогичен распределению давления в стационарной волне горения.

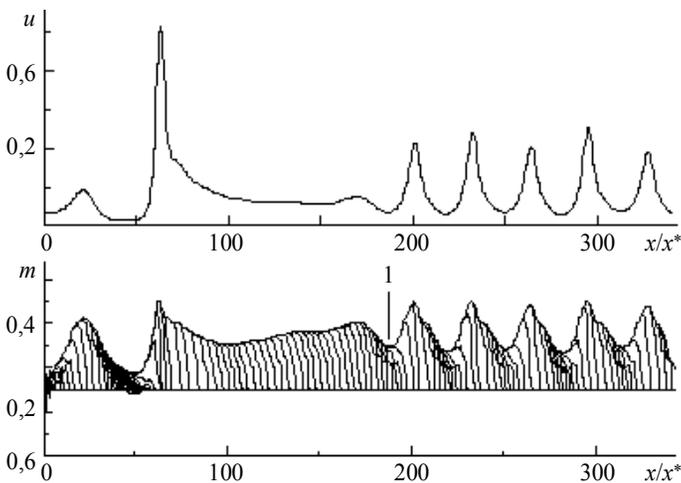


Рис. 2. Распределения скорости горения и пористости продукта в автоколебательном режиме

Изменение пористости в период депрессии, так же как и в стационарной волне, осуществляется в два этапа. На первом, после появления жидкой фазы происходит быстрое установление равновесия между силами жидкофазного спекания и разрыхления (на рис. 2 этому этапу отвечают участки, отмеченные цифрой 1). Затем вследствие химического превращения происходит относительно медленное изменение объема конденсированной фазы, связанное с образованием более плотного (менее плотного) продукта реакции по сравнению с плотностью исходной шихты. Двухзонную структуру деформационной волны в стационарном режиме горения фиксировали в экспериментах [14]. Максимальное значение пористости приходится на момент «вспышки» (максимум скорости горения) или на близкий к нему участок спада скорости горения после «вспышки». Скачок скорости горения приводит к росту давления газа в порах и соответственно к росту напряжений в конденсированной фазе, вызывающих деформацию пористой структуры. Изменение пористости в этот период времени при относительно малых F_1 , F_2 и высокой температуре конденсированной фазы проходит в один этап. Увеличение пористости ведет к снижению теплопередачи из зоны продукта в холодную смесь и, как следствие, скорости горения. Это приводит к депрессии, уменьшению пористости, увеличению теплопроводности, вспышке и т.д.

Изменение диаметра образца влияет на устойчивость распространения фронта горения (рис. 3) посредством изменения давления во фронте горения. Стабилизировать процесс горения посредством уменьшения диаметра образца можно только

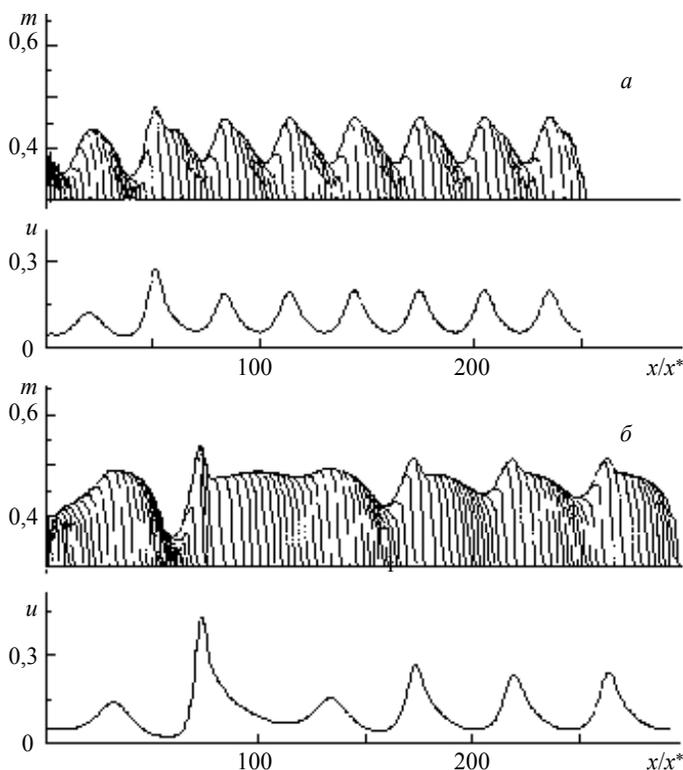


Рис. 3 Влияние масштаба фильтрации (диаметра образца) на структурные колебания; $a - d/x_* = 60$; $б - d/x_* = 120$

вблизи границы тепловой устойчивости фронта. В случае сильных релаксационных колебаний изменение диаметра не приводит к заметной стабилизации. С ростом диаметра образца возрастает давление в волне горения, что приводит к более значительному разрулению конденсированной фазы. При этом уменьшается тепловая поток из зоны реакции в прогретый слой и уменьшается скорость горения. Как и в стационарном режиме [9, 10], изменением диаметра можно эффективно влиять на конечную пористость и удлинение сгоревшей части образца.

Основными структурными параметрами, эффективно влияющими на устойчивость волны горения, являются начальная пористость, размер частиц и давление инертного газа в реакторе. Трещинообразование обусловлено невозможностью релаксации возникающих напряжений при заданных параметрах реологического закона, когда скорость деформации вещества не может обеспечить прекращение роста напряжений.

Перспективы развития моделирования

Следует отметить уникальность явления СВС, отличающего его от других технологических процессов в гетерогенных средах, например от порошковой металлургии. Прежде всего, это высокие температуры, существенно превышающие температуры спекания порошковых композиций, быстрый нагрев (скорость нагрева составляет 10^5 – 10^7 град/с) и малые времена пребывания вещества в волне горения. Если в большинстве процессов спекания термодинамическим стимулом структурных превращений является уменьшение поверхностной энергии, то в процессе СВС этот фактор действует на фоне более мощного: изменения химического потенциала системы. Ряд эффектов, сопровождающих СВС и заметно проявляющихся при структурировании, в порошковой металлургии практически не рассматриваются. К ним, например, относятся фильтрация инертного газа, летучих примесей и газообразных продуктов в порах, приводящая к значительным изменениям макроструктуры гетерогенной среды в волне синтеза. И, наконец, главная особенность СВС – существование обратной связи между структурными характеристиками смеси и их изменением и скоростью синтеза. Последнее обстоятельство принципиально отличает СВС от других известных способов интенсивного энергетического воздействия на структуру гетерогенных сред.

Исследование макроструктурных превращений в процессах СВС – одно из новых направлений структурной макрокинетики. Существует большое число опытных фактов, объяснение которым найти не удастся. К наиболее интересным из них относится эффект разделения компонентов при автоколебательном и спиновом горении систем Si–N, Ni–Al, Ti–B–Cu (Al, Sn) [15, 16]. По-видимому, для описания сепарации компонентов необходимо рассматривать отдельно динамику твердой, жидкой и газовой фаз. Построение и исследование трехскоростных моделей с разными температурами фаз важно также для изучения «мерцающих» [17] режимов, наблюдаемых при горении высокопористых образцов с крупными легкоплавкими частицами [18] и обусловленных неравномерным проникновением расплава в зону прогрева [19]. Интересным является дальнейшее изучение автоколебательного и спинового горения с учетом изменений структуры. Требуется изучения структурные превращения в практически важных многокомпонентных системах со стадийным химическим взаимодействием и в условиях дополнительного действия различных физических факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Мир, 1987. Т. 1. 464 с.
2. Смоляков В.К. Макроструктурные превращения в процессах безгазового горения // ФГВ. 1990. Т. 26. № 3. С. 55–61.
3. Некрасов Е.А., Максимов Ю.М. и др. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // ФГВ. 1978. Т. 14. № 5. С. 26–33.
4. Смоляков В.К. Модели горения СВС-систем, учитывающие макроструктурные превращения // ИФЖ. 1993. Т. 65. № 4. С. 485–489.
5. Smolyakov V.K., Maksimov Ya.M. Structural transformation of powder media in the wave of self-propagating high-temperature synthesis // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1999. V. 8. No. 2. P. 221–250.
6. Merzhanov A.G. Regularities and mechanism of combustion of pyrotechnic titanium-boron mixtures // Fourth Symp. on Chem. Problems Connected with the Stability of Explos., Molle, Sweden, May 31 – June 2. 1976. P. 381–401
7. Найбороденко Ю.С., Касацкий Н.Г. и др. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980. С. 74–77.
8. Щербаков В.А., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез металлокерамического пеноматериала // ДАН. 1997. Т. 354. № 3. С. 346–349.
9. Смоляков В.К., Максимов Ю.М., Прокофьев В.Г. Динамика формирования структуры продукта при горении безгазовых систем // Математическое моделирование горения и взрыва высокоэнергетических систем / под ред. И.М. Васенина. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. С. 221–315.
10. Prokofiev V.G., Smolyakov V.K. Combustion of gasless systems with a variable porosity and an external gas exchange // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2006. V. 15. No. 2. P. 133–157.
11. Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. Влияние структурных факторов на нестационарные режимы горения безгазовых систем // ФГВ. 2003. Т. 39. № 2. С. 56–66.
12. Стовбун В.П., Кедрова Т.И., Барзыкин В.В. Зажигание систем с тугоплавкими продуктами реакции // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 3. С. 349–354.
13. Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // ФГВ. 1971. Т. 7. № 1. С. 19–28.
14. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении // ФГВ. 2003. Т. 39. № 5. С. 69–73.
15. Мукасян А.С., Мержанов А.Г., Мартыненко В.М. и др. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте // ФГВ. 1986. Т. 22. № 5. С. 43–49.
16. Kirdyashkin A.I., Maximov Ya.M., Gorenko L.K., et al. Peculiarities of the convective motion of the melt in the burning ware of the power mixture // Flame Structure. Novosibirsk: Nauka, 1991. V. 2. P. 538–541.
17. Рогачев А.С., Мукасян А.С., Варма А. Микроструктура самораспространяющегося волн экзотермических реакции в гетерогенных средах // ДАН. 1999. Т. 366. № 6. С. 777–780.
18. Мержанов А.Г., Мукасян А.С., Рогачев А.С. и др. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых средах (на примере горения системы $5\text{Ti}+3\text{Si}$) // ФГВ. 1996. Т. 32. № 6. С. 68–81.
19. Смоляков В.К. О «шероховатости» фронта безгазового горения // ФГВ. 2001. Т. 37. № 3. С. 33–44.

Статья поступила 23.03.2011 г.

Prokofiev V.G., Smolyakov V.K. FORMATION OF PRODUCT MACROSTRUCTURE IN UNSTEADY SHS-PROCESS. The two-temperature and two-velocity mathematical model of gasless combustion of cylindrical porous samples based on heterogeneous mechanics with allowance for structural and phase transformations is proposed and studied. The basic problems of modeling are

discussed. The dynamics of formation of a porous product structure from the ignition stage to the steady regime of combustion is considered. The change of combustion parameters for the unsteady mode is analyzed depending on the diameter of the sample. Structural oscillations resulting in exfoliation of the sample in the unstable combustion mode were revealed.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, macrostructural formation, modeling.

PROKOFYEV Vadim Gennadyevich (Tomsk State University)

E-mail: pvg@ftf.tsu.ru

SMOLYAKOV Victor Kuzmich (Department for Structural Macrokinetics, Tomsk Scientific Center of SB RAS)

Email: vsmol52@mail.ru