

Быстрая и медленная моды распространения фронта горения в гетерогенных системах

П. С. Гринчук¹⁾, О. С. Рабинович, А. С. Рогачев⁺, Н. А. Кочетов⁺

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

⁺Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черногоровка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 4 апреля 2006 г.

После переработки 26 мая 2006 г.

Представлены экспериментальные результаты, свидетельствующие о существовании быстрой и медленной мод распространения фронта горения в разбавленных гетерогенных смесях реакционно-способных частиц. Предложена теоретическая модель горения, позволяющая объяснить существование данных мод. Переход от быстрой к медленной моде, происходящий в узком диапазоне степени разбавления реакционной смеси инертным порошком, связан с разрывом перколяционного кластера, образованного контактирующими непосредственно друг с другом частицами реагента. После такого разрыва кластера тепловой энергии сгорающих частиц все еще достаточно для поддержания волны горения. Резкое уменьшение скорости фронта при этом связано с необходимостью прогреть инертные области, неизбежно возникающие на его пути.

PACS: 61.43.Gt, 64.60.Ak, 81.20.Ka

Горение гетерогенных конденсированных смесей (ГКС) имеет широкий круг практических приложений, связанный, прежде всего, с энергетикой и синтезом композиционных материалов. Этот процесс исследуется уже несколько десятилетий, однако до сих пор отсутствует полное понимание роли ряда внешних и внутренних факторов при горении ГКС. Одним из таких факторов является микроструктура ГКС. В данной работе рассматривается обнаруженный недавно экспериментальный факт – переход от быстрой к медленной моде распространения фронта горения в узком диапазоне степени разбавления реакционно-способного порошка инертным [1, 2]. Предлагается качественное и количественное описание перехода от быстрой к медленной моде, основанное на комбинации перколяционной [3] и очаговой гетерогенной [4] моделей горения.

При проведении экспериментального исследования горения механоактивированных смесей порошков Ni/Al, разбавленных инертным продуктом NiAl, было обнаружено существование у данной системы двух мод, быстрой и медленной, для средней скорости фронта волны горения (рис.1). Эксперименты проводились на прямоугольных образцах пористостью 40% и размером 30 × 12 × 7 мм. Механоактивированный порошок являлся полидисперсным с размерами частиц от 20 до 500 мкм. Процесс регистрировался высокоскоростной цифровой камерой MV-D752-

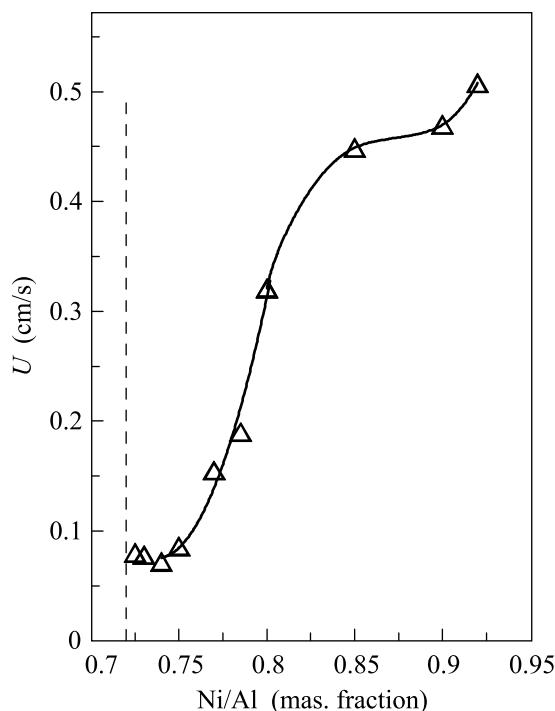


Рис.1. Экспериментально измеренная зависимость средней скорости фронта горения от массовой доли механоактивированного реакционноспособного порошка Ni/Al в его смеси с инертным порошком NiAl

160 (Photon Focus) с частотой 250 кадров в секунду через длиннофокусный микроскоп ОГМЭ (ЛОМО) с 9^х оптическим увеличением. Последовательность

¹⁾e-mail: gps@hmti.ac.by

кадров сохранялась в памяти компьютера при помощи интерфейсной платы. Каждый кадр имел размер 752×256 пикселей черно-белого 8-битового изображения и сохранялся в виде отдельного файла BMP-формата. Обработка полученных изображений процесса распространения фронта горения проводилась при помощи разработанной авторами компьютерной программы. В этой программе для каждого кадра рассматривались все сечения вдоль распространения волны горения (в данном случае 256 сечений). Положение фронта в каждом сечении определялось по максимальному перепаду яркости между соседними пикселями, что соответствует максимальному градиенту температуры. Среднее положение фронта определялось усреднением по всем продольным сечениям. Средняя скорость фронта горения вычислялась по перемещению рассчитанного таким образом положения фронта. При разбавлениях смеси инертном в пределах 7–20 мас.% характерная величина средней скорости фронта для исследованной системы составляла 3–5 мм/с. Однако затем в узком диапазоне концентраций эта скорость падала до величины 0.7–0.8 мм/с (в 3–4 раза) и оставалась постоянной вплоть до концентрационного предела погасания.

Важной для понимания особенностей гетерогенного горения информацией является спектр мгновенных

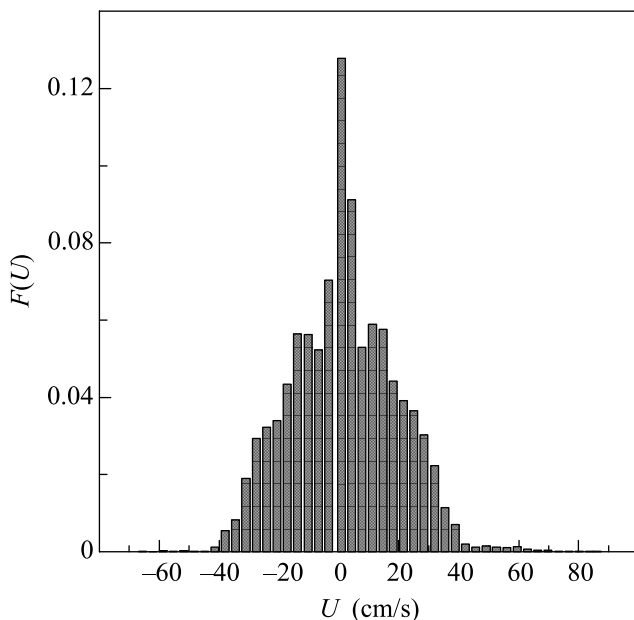


Рис.2. Спектр мгновенных скоростей фронта горения для образцов с массовой долей механоактивированного порошка Ni/Al $\nu = 0.74$ при скорости регистрации фронта 250 кадров в секунду

вннх скоростей фронта горения (рис.2). Данный спектр получен из анализа статистики смещений ло-

кального положения фронта для последовательных кадров скоростной микровидеосъемки. Для наглядности из статистики, представленной на рис.2, исключались случаи, когда фронт стоит на месте, поскольку доля таких “простоев” составляла 80–85% от общего числа анализируемых ситуаций. Однако указанные простои фронта учитывались при вычислении его средней скорости. Существование отрицательных скоростей в спектре обусловлено извилистыми путями распространения фронта на микроуровне. Отметим, что средняя скорость фронта горения, измеренная на больших временных интервалах ($\sim 3-5$ с), менее 1 см/с. При этом в спектре мгновенных скоростей, определенном по коротким временным отрезкам в 0.004 с, присутствуют на порядок большие скорости. Малая величина средней скорости фронта объясняется большой долей его простоев при прогреве частиц перед фронтом и наличием локальных смещений положения фронта в направлении, противоположном направлению его перемещения на больших временных интервалах.

По-видимому, впервые существование медленной моды скорости фронта горения наблюдалось у тройных смесей Ti+2B+Cu и Ti+2B+Fe [2]. В работе [2] отмечено, что физическая причина возникновения низкоскоростной моды остается непонятной. Существование двух мод распространения фронта, по мнению авторов данной работы, не находит объяснения в рамках моделей горения конденсированных сред, основанных на приближении сплошной среды. Объяснение такого поведения требует использования гетерогенных моделей. Ниже предлагается модель рассматриваемого явления, основанная на теории перколяции – классической теории, используемой для описания физических явлений в структурно-разупорядоченных средах [5]. В рамках данной модели существование двух мод для скорости фронта горения объясняется разрывом перколяционного кластера, образованного реакционно-способными частицами.

Сначала остановимся на качественном объяснении существования двух мод для скорости фронта горения, а затем приведем количественное описание данного явления. Прежде всего отметим, что рассматриваемая проблема может быть описана в двумерном приближении, поскольку градиенты температуры в направлении распространения волны горения ($\sim 10^5-10^6$ К/м) на 2–3 порядка превосходят температурные градиенты в поперечном направлении ($\sim 10^2-10^3$ К/м).

Рассмотрим систему, состоящую из смеси механоактивированных реакционноспособных частиц и

инертного порошка. Отметим, что в эксперименте был выбран режим механической активации исходной порошковой смеси Ni+Al, который приводил к образованию композитных частиц, содержащих исходные компоненты Ni и Al приблизительно в стехиометрической пропорции. Поэтому будем полагать, что в механоактивированных частицах присутствуют все необходимые для протекания экзотермической реакции горения компоненты. Согласно современным представлениям о кинетике химических превращений при горении ГКС, реакция в произвольной частице топлива начинается только при прогреве хотя бы небольшой ее части до температуры иницирования реакции T_{ig} . Температура иницирования реакции, как правило, равна температуре плавления более легкоплавкого компонента ($T_{ig} = 660^\circ\text{C}$ для смеси Ni/Al). Резкое ускорение реакции при достижении температуры плавления связывают с переходом от твердофазного к жидкофазному диффузионному механизму транспорта реагентов в зону горения.

При низкой концентрации частиц топлива горение их смеси с инертным порошком качественно можно представить следующим образом. Пусть по пространству случайно разбросаны частицы топлива и реакция иницирована в одной из них. Сгорев, эта частица сможет прогреть до температуры, большей температуры иницирования, только область конечного размера (в простейшем двумерном случае – окружность). Если внутри этой области окажется хотя бы одна непрореагировавшая частица топлива, то в ней иницируется реакция. Сгорев, эта частица прогреет до температуры иницирования новую область и т.д. В такой постановке эта задача эквивалентна задаче о перколяции на охватывающих окружностях [5]. Распространение волны горения будет происходить в данном случае по перколяционному кластеру, образованному перекрывающимися областями, прогретыми при сгорании отдельных частиц до температуры более высокой, чем температура иницирования реакции [3].

При высокой концентрации частиц топлива волна горения распространяется во фронтальном режиме. При уменьшении концентрации топлива энергетически более выгодным становится распространение волны горения только по геометрически связанной системе из контактирующих друг с другом частиц топлива, простирающейся по всему образцу, то есть по перколяционному кластеру. При дальнейшем уменьшении концентрации топлива и достижении порога перколяции такой кластер разрывается и у него появляются инертные “перешейки”. В этом случае для распространения волны горения существует единст-

венная возможность – прогрев инертных перешейков и зажигание находящихся за ними частиц топлива. При этом распространение волны происходит уже по другому перколяционному кластеру, образованному перекрывающимися областями, прогретыми до температуры иницирования реакции. Дальнейшее уменьшение концентрации топлива приводит к появлению достаточно длинных инертных перешейков у перколяционного кластера, для прогрева которых до температуры иницирования энергии волны горения уже недостаточно. Волна горения погасает. В такой качественной модели горения гетерогенной системы быстрая мода скорости фронта горения соответствует распространению волны горения по перколяционному кластеру, образованному контактирующими непосредственно друг с другом частицами топлива. Иницирование горения при прямом контакте с соседней частицей топлива в данном случае происходит сравнительно быстро, что дает высокую среднюю скорость волны. Медленная мода соответствует распространению волны по перколяционному кластеру, образованному перекрывающимися областями, прогреваемыми до температуры иницирования при сгорании отдельных частиц. Резкое уменьшение скорости фронта связано с необходимостью прогрева инертных областей для зажигания ближайших частиц топлива. Время иницирования горения в ближайших реакционноспособных частицах растет при этом как квадрат размера прогреваемой инертной области.

Важным аргументом в пользу изложенной выше качественной картины возникновения медленной моды является значение объемной доли топлива p , при которой происходит переход от быстрой к медленной моде: $p \approx 0.45$ ($p \approx \nu(1 - \epsilon)$; $\nu = 0.75$ – массовая доля топлива, при которой возникает медленная мода (рис.1); $\epsilon = 0.4$ – пористость образцов; плотности инертного порошка NiAl и топлива Ni/Al приблизительно одинаковы). В то же время, критерий Шера–Заллена для двумерных систем, определяющий объемную долю одного компонента в бинарной смеси, при которой данный компонент образует перколяционный кластер, равен 0.44 ± 0.02 [6]. Это обстоятельство указывает на перколяционную природу рассматриваемого явления.

Далее, на примере исследованной экспериментально системы Ni/Al дадим количественную оценку для скорости быстрой и медленной мод волны горения на основе изложенной выше перколяционной модели.

Время сгорания одной частицы топлива, как правило, много меньше характерного времени ее прогре-

ва до температуры инициирования реакции. Поэтому горение всей системы может быть описано на основе задачи о релаксации теплового поля в окрестности горячего точечного очага, образовавшегося при мгновенном сгорании частицы топлива. Для этого необходимо решить следующее двумерное уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T(\tilde{r}, t)}{\partial t} = \frac{a}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial T}{\partial \tilde{r}} \right) - \alpha_{\text{ext}}(T - T_0) \quad (1)$$

с условием, учитывающим мгновенный тепловой источник в начале координат в начальный момент времени [7]

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} (T(\tilde{r}, t) - T_0) \tilde{r} d\tilde{r} d\varphi = Q d^2 / c_p. \quad (2)$$

Здесь T_0 – начальная температура системы, α_{ext} – коэффициент теплообмена с окружающей средой (внешние теплотери), $a = \lambda / \rho c_p$ – температуропроводность среды, Q – тепловой эффект реакции. Перейдя к безразмерным переменным, в качестве масштаба расстояния выберем характерный размер d частиц ($r = \tilde{r}/d$), а в качестве масштаба температуры – адиабатический разогрев системы $\Delta T_{ad} = Q/c_p$ ($\Theta = (T - T_0)/\Delta T_{ad}$). Тогда решение уравнения (1) с условием (2) имеет вид

$$\Theta(r, \tau) = \frac{1}{4\pi\tau} \exp\left(-\frac{r^2}{4\tau}\right) \exp(-\chi\tau), \quad (3)$$

где $\tau = t/t_*$ – безразмерное время, $t_* = d^2/a$, $\chi = \alpha_{\text{ext}} d^2/\lambda$ ($\chi \ll 1$).

Далее на основе модели очагового горения гетерогенных систем [4] и решения (3) рассмотрим распространение плоского фронта горения в адиабатической системе ($\chi = 0$). Отметим, что принципиальным моментом, отличающим наше рассмотрение от работы [4], является двумерность системы.

Пусть имеется система одинаковых очагов, источников тепловыделения, расположенных в узлах регулярной квадратной решетки (рис.3). Расстояние между соседними узлами в данной модели зависит от степени разбавления системы. Положение очага в решетке задается индексами i, j , причем распространение плоского фронта горения происходит в направлении возрастания индекса i . Очаги связаны между собой инертными теплопроводящими элементами, через которые тепло распространяется от воспламенившихся частиц топлива к еще не воспламенившимся. Воспламенение и сгорание очага (частицы топлива) происходит мгновенно при его нагреве до температуры инициирования реакции Θ_{ig} .

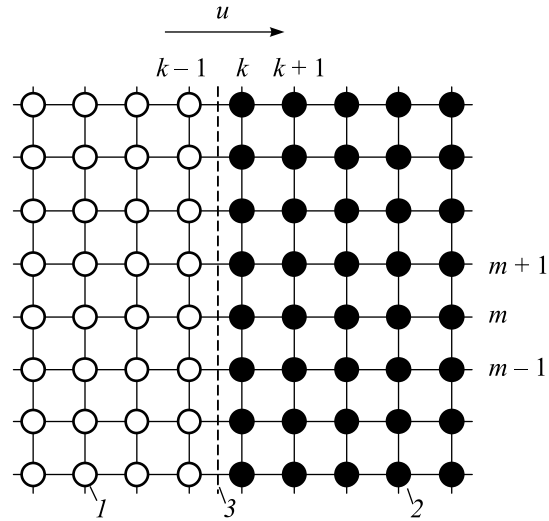


Рис.3. Схема задачи о распространении плоского фронта горения в системе точечных очагов (частиц топлива). 1 – сгоревшая частица топлива, 2 – несгоревшая частица топлива, 3 – положение фронта горения. Направление распространения фронта указано стрелкой

Рассмотрим тепловую волну горения в такой системе, пришедшую из $-\infty$. Будем полагать, что фронт плоский и зажигание всех частиц в i -м столбце происходит одновременно в момент времени τ_i . Температура любой частицы системы в момент времени τ определяется тепловыделением всех источников, воспламенившихся к данному моменту времени. Тогда температура в еще не воспламенившейся частице с индексами $\{k, m\}$, находящейся перед фронтом горения, определяется выражением

$$\Theta_{km}(\tau) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=-\infty}^{k-1} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\tau - \tau_i} \exp\left[-\frac{(k-i)^2 + (m-j)^2}{4(\tau - \tau_i)}\right]. \quad (4)$$

В предположении об установившейся скорости распространения плоского фронта горения, используя условие, что температура частицы в момент ее зажигания равна Θ_{ig} , для безразмерной скорости быстрой моды фронта горения u_f приходим к следующему трансцендентному уравнению

$$\Theta_{ig} = \frac{u_f}{4\pi} \sum_{i=1}^{+\infty} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{i} \exp\left[-\frac{u_f(i + j^2/i)}{4}\right]. \quad (5)$$

В (5) мы воспользовались выражением $u_f = id/(\tau - \tau_i)$, поскольку расстояние между точечными очагами при низкой степени разбавления реакционного порошка инертным равно размеру частиц d ($u_f = \text{const}$ для заданных параметров системы).

В соответствии с изложенной выше перколяционной моделью, при уменьшении концентрации час-

тиц топлива ниже порога перколяции произойдет разрыв перколяционного кластера, образованного контактирующими друг с другом частицами топлива. При этом изменится среднее расстояние между очагами. Ниже данного порога определяющим размером для распространения фронта горения будет не размер частиц d , как в (5), а диаметр D области, прогреваемой отдельными частицами до температуры инициирования.

Радиус указанной области может быть найден на основе модифицированного решения $\Theta(r, \tau)$ уравнения (1). Так, в момент зажигания частицы пространство вокруг нее уже прогрето горячим очагом, находящимся на искомом расстоянии $R = D/2$. Поэтому в дополнительном условии (2) в данном случае интегрирование должно проводиться не от начальной температуры системы T_0 , а от температурного профиля (3), образовавшегося от соседней сгоревшей частицы к моменту зажигания рассматриваемой. Тогда из условия, определяющего границу области зажигания $\Theta(r, \tau) = \Theta_{ig}$, находим уравнение эволюции границы области зажигания $r(\Theta_{in}, \tau)$. Максимальный размер области, прогретой до температуры, превышающей температуру инициирования реакции, определяется экстремумом функции $r(\Theta_{in}, \tau)$ по временной переменной τ . Приближенное решение этой задачи в пренебрежении тепловыми потерями ($\chi = 0$) дает следующий результат:

$$R \approx \frac{1 + b(\Theta_{ig})}{\sqrt{\pi e \Theta_{ig}}}, \quad b(\Theta_{ig}) \ll 1. \quad (6)$$

Средняя скорость фронта горения для медленной моды u_{sl} должна определяться по характерному расстоянию R между очагами $u_{sl} = 2Ri/(\tau - \tau_i)$. Тогда для скорости фронта горения в медленной моде имеем следующее трансцендентное уравнение:

$$\Theta_{ig} = \frac{u_{sl}}{8\pi R} \sum_{i=1}^{+\infty} \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{i} \exp \left[-\frac{u_{sl} R (i + j^2/i)}{2} \right]. \quad (7)$$

Для рассматриваемой системы Ni/Al $T_{ig} = 660^\circ\text{C}$, $\Delta T_{ad} = 1506^\circ\text{C}$ (термодинамический расчет для системы Ni/Al, разбавленной на 25 мас.% продуктом NiAl), $T_0 = 20^\circ\text{C}$ и, следовательно, $\Theta_{ig} \approx 0.425$. Для данной температуры зажигания $b(\Theta_{ig}) \approx 0.159$ и, следовательно, $D = 2R \approx 1.217$. Решение уравнений (5) и (7) с данным параметром R дало следующие результаты: $u_f = 2.29$, $u_{sl} = 0.705$. Следовательно, представленная модель дает для соотношения скоростей быстрой и медленной мод фронта горения величину $u_f/u_{sl} \approx 3.25$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Оценим размерные величины скорости. Масштаб скорости определяется как $u_* = d/t_* = a/d$. Для исследовавшейся экспериментально системы Ni/Al $d \approx 200$ мкм; $\rho = (1 - \varepsilon)\rho_{\text{Ni/Al}} \approx 3060$ кг/м³; $c_p \approx 600$ Дж/кг·К; $\lambda_{ef} \approx \lambda_{\text{Ni/Al}} Bi \approx 100 \cdot 0.01 \approx 1$ Вт/м·К [3]. Здесь Bi – критерий Био, определяющий эффективный теплообмен между отдельными частицами порошка. Он может быть оценен по формуле $Bi \approx \lambda_{\text{air}} d / \lambda_{\text{Ni/Al}} \delta$ [3], где $\delta/d \approx 0.05$ – относительная толщина газовой прослойки между двумя контактирующими твердыми частицами [8]. Тогда $a \approx 5.4 \cdot 10^{-7}$ м²/с и $u_* \approx 2.7$ мм/с. Следовательно, размерные скорости быстрой и медленной мод, получаемые из представленной адиабатической модели, равны $u_f \approx 6.2$ мм/с и $u_{sl} \approx 1.9$ мм/с. Следует отметить, что при экспериментальном исследовании присутствовали тепловые потери с поверхности образцов. Согласно классической теории Я.Б. Зельдовича о тепловых пределах горения, вблизи такого предела скорость волны горения падает в \sqrt{e} раз по сравнению со скоростью для адиабатической системы. Используя этот факт и то обстоятельство, что при рассматриваемых степенях разбавления и размерах образцов тепловые потери были значительными, можем получить окончательную оценку: $u_f \approx 3.7$ мм/с и $u_{sl} \approx 1.1$ мм/с, которая позволяет считать удовлетворительным соответствие между представленной теоретической моделью и экспериментальными данными для скорости медленной и быстрой мод.

Таким образом, представлена теоретическая модель, основанная на комбинации перколяционной и очаговой гетерогенной моделей горения, позволившая качественно и количественно описать существование наблюдаемых экспериментально двух мод для распространения фронта горения в гетерогенной системе.

Работа выполнена при поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (грант # Т04Р-090) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 04-03-81021Бел).

1. П. С. Гринчук, О. С. Рабинович, А. С. Рогачев, Н. А. Кочетов, направлена в печать (ПЖТФ).
2. С. Г. Вадченко, И. А. Филимонов, ФГВ **39**(2), 48 (2003).
3. П. С. Гринчук, О. С. Рабинович, ФГВ **40**(4), 41 (2004).
4. С. А. Рашковский, ФГВ **41**(1), 41 (2005).
5. D. Stauffer and A. Aharony. *Introduction to Percolation Theory*, 2nd ed. Taylor & Francis, London, 1995.
6. H. Scher and R. Zallen, J. Chem. Phys. **53**, 3759 (1970).
7. А. В. Лыков, *Теория теплопроводности*, М.: Высшая школа, 1967.
8. D. Kunii and J. M. Smith, AIChE J. **40**(1), 71 (1960).