

УДК 536.46

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ  
(НЕРАВНОВЕСНЫХ) ПРОДУКТОВ В ВОЛНЕ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ****В.К. Смоляков, О.В. Лапшин**

Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН,

634021, г. Томск, пр.- т. Академический, 10/3

E-mail: [vsmol52@mail.ru](mailto:vsmol52@mail.ru)**Аннотация**

В первой части статьи рассматривается проблема получения в волнах горения неравновесных продуктов. Приведены основные теоретические представления о синтезе метастабильных фаз в бинарных системах. Предложено объяснение многократного волнового процесса в эвтектических системах, основанное на идеи синтеза и разложения неустойчивых фаз. Такое явление наблюдается в системах, равновесная фазовая диаграмма которых имеет простой эвтектический вид, т.е. не имеет стабильных фаз: Al-Ge, Al-Si, Al-S и др. При медленном охлаждении конечные продукты – исходные вещества, при быстром происходит закалка образующихся в волне горения метастабильных фаз, в частности для системы Al – Ge это  $Al_5Ge_3$ , AlGe. Эти факты указывают, что обнаруженное явление многократного волнового процесса обусловлено синтезом и распадом неравновесных фаз. Существует температура, выше которой реализуется волновой синтез метастабильного продукта, ниже – ее волновой распад. В этом случае в зависимости от исходных параметров смеси и условий горения, формирующийся продукт реакции может быть либо стабильным, либо метастабильным. Как показывает термодинамический анализ, вероятность образования метастабильного продукта в системе растет с уменьшением масштаба гетерогенности. В точке смены режима химического взаимодействия осуществляется скачкообразное изменение характеристик горения: температуры, интенсивности химического превращения и скорости горения. Проводится сопоставление расчетных и известных экспериментальных данных. Разработана методика оценки эффективных термодинамических, кинетических констант и параметров модели по экспериментальным данным.

Во второй части статьи построена и исследована нестационарная математическая модель твердопламенного горения в двухкомпонентной безгазовой системе, образующей метастабильную фазу. Модель включает уравнение баланса тепла, уравнение химической реакции, которое учитывает процессы синтеза и разложения метастабильной фазы, а также граничные и начальные условия. Проведено численное исследование математической модели. Определены характерные режимы волновых процессов. Обнаружены три характерных режима: отрыва, слияния и гашения. Режимы отличаются расположением фронтов синтеза и разложения продукта. Показано, что автоколебательные режимы в такой системе разделены границей температурной устойчивости фаз. Не удастся реализовать автоколебательный режим, в котором одновременно существуют синтез (в период всплеск) и разложение (в период депрессий). Обнаружено, что в области разложения продукта автоколебательный режим существует как промежуточный между стационарными режимами.

**Ключевые слова:** метастабильная фаза, химическое взаимодействие, скорость горения

**Общие представления**

Большинство теоретических представлений о горении безгазовых систем основано на квазистационарном подходе, использующем кинетику химического превращения, определенную в условиях, близких к изотермическим. Чаще всего для математического моделирования (и трактовки экспериментальных результатов) используются равновесные фазовые диаграммы исследуемых систем. Наиболее полно и последовательно такой подход изложен в [1]. Исходным положением в нем явля-

ется локальное равновесие на межфазных границах, задающее концентрационные пределы существования фаз, в которых происходит диффузия реагентов.

Поправки на нестационарность процесса, учитывающие конечность скорости реакции на межфазных границах, исследовались в [2]. Было показано, что концентрационные пределы существования фаз зависят от параметров горения, т. е. в каждом конкретном случае система сама для себя «строит» диаграмму состояний.

Вместе с тем сложившиеся представления не объясняют ряд экспериментов, в которых состав обнаруженных фаз в конечном продукте не соответствовал их равновесному значению [3, 4]. Наиболее заметно такое отличие при «закалке» [5, 6] - быстром уменьшении параметров горения: температуры, давления и др., а также в случае высокодисперсных смесей [7]. Эти факты свидетельствуют о физико-химических превращениях в волне горения, существенно отличающихся от квазиравновесных. Основные факторы формирования метастабильных продуктов – высокая скорость нагрева вещества в волне горения (более  $10^3$  К/сек) и короткое время синтеза продукта во фронте (менее  $10^{-1}$  сек).

На основании экспериментальных данных была сформулирована неравновесная концепция химических превращений в волне горения [8], а проблема синтеза неравновесных конденсированных продуктов в неизотермических процессах включена А.Г. Мержановым в число десяти самых актуальных проблем высокотемпературного синтеза [9].

В [10] на одном и том же двухслойном тонкопленочном образце из Al и Ge обнаружено многократное прохождение волнового процесса, названное авторами многократным самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (МСВС). Кратко приведем основные экспериментальные данные [10]. На стеклянные или слюдяные подложки последовательно осаждались пленки германия и алюминия. После нагрева образца в однородном температурном поле до температуры инициирования, примерно равной температуре плавления эвтектики ( $T_0 = 550 - 600$  К) на его поверхности случайным образом появляется зародыш новой фазы, который формирует фронт МСВС. Скорость фронта при  $T_0$  составляет  $v_f \approx 3 \cdot 10^{-3}$  м/с и возрастает с температурой подложки экспоненциально. Движение фронта можно остановить, если снизить температуру. При относительно медленном охлаждении ниже  $T_0$  возникает движущаяся в обратном направлении волна разложения, скорость которой  $v_{ph}$  увеличивается с уменьшением температуры подложки. В этом случае продукты – исходные вещества Al, Ge с незначительным количеством метастабильных фаз. При быстром охлаждении происходит стабилизация, образующихся при  $T > T_0$ , фаз  $Al_5Ge_3$ , AlGe

[10]. Такой волновой процесс реализуется многократно. МСВС наблюдается в системах, равновесная фазовая диаграмма которых имеет простой эвтектический вид, то есть вообще не имеет равновесных фаз. В частности он наблюдается в системах Al-Si, Al-S, Al-Zn, Au-Ge [10]. Существование в продуктах при быстром охлаждении метастабильных фаз обосновывают важное предположение, что явление МСВС связано с образованием и распадом метастабильных фаз. Это предположение высказано в [10].

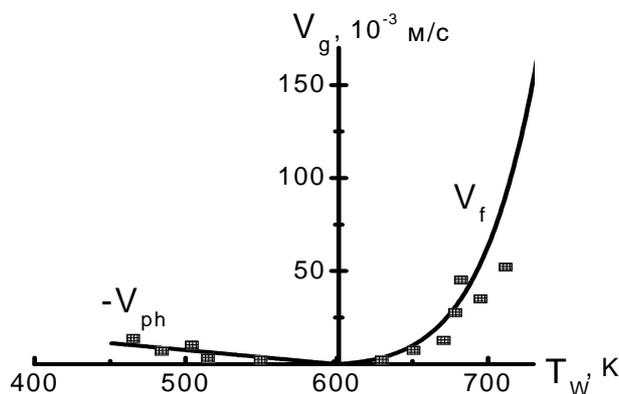
### Основные сведения о стационарных режимах синтеза неравновесных фаз

Приведем основные результаты теоретических исследований стационарных режимов. Теоретическая возможность образования неравновесных (метастабильных) фаз во фронте горения показана в [11] на основе исследования математической модели твердопламенного горения в двухкомпонентной безгазовой системе, учитывающей возможность образования метастабильной фазы. Было установлено, что в зависимости от исходных параметров смеси и условий горения, может образоваться либо стабильный, либо метастабильный продукт. Как следует из термодинамического анализа, вероятность появления последнего в системе возрастает с уменьшением масштаба ее гетерогенности. В точке смены режима химического взаимодействия (перехода от метастабильного состояния формирующегося продукта к стабильному) происходит скачкообразное изменение характеристик горения: температуры, интенсивности химического превращения и скорости горения. Предложена методика оценки термодинамических констант по экспериментальным данным.

В [12] на основе идеи о синтезе и распаде метастабильных продуктов дано объяснение многократного неизотермического волнового процесса в пленочных композициях, обнаруженного в [10]. В основу математической модели процесса положено представление о волне переключения, распространяющейся по цепи элементов. Элемент, имеющий конечное (устойчивое) состояние, активизирует соседний с ним элемент, находящийся в исходном (неустойчивом) состоянии. В этом случае по цепи начнет двигаться волна переключения элементов из неустойчивого в устойчивое состояние. Проведены численные расчеты и ана-

литические оценки скорости фронтов синтеза и разложения метастабильного продукта. По-

лучено соответствие теоретических и экспериментальных результатов (рис.1).



Сплошная линия – теоретический расчет, ■ – эксперимент [10]

Рис. 1 – Зависимости скорости фронта синтеза  $v_f$  ( $g = f$ ) и фазового разложения  $v_{ph}$  ( $g = ph$ ) от температуры подложки

В работе [13] в макроскопическом приближении с использованием результатов [10] построена и исследована модель синтеза и разложения метастабильного продукта в стационарной постановке. Показана возможность многократного прохождения волновых про-

цессов в одном и том же образце, обусловленная синтезом метастабильного продукта при горении и его распадом при охлаждении. Получено соответствие расчетных и опытных данных (рис.2).

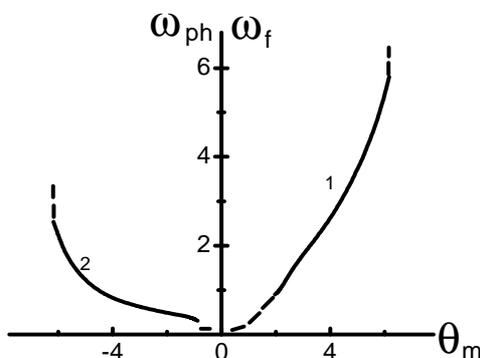


Рис. 2 – Зависимости безразмерных скоростей волн горения (кривая 1) и разложения (кривая 2) от безразмерной конечной температуры, качественно соответствующие данным [10].

Безразмерные величины  $\omega_f$ ,  $\omega_{ph}$  определена в (5), скорости рассчитаны по перемещению поверхности глубины превращения  $\alpha = 0.5$

Макроскопический подход позволяет исследовать нестационарное распространение неизотермических химических превращений в безгазовых системах, образующих при горении неравновесный продукт. Этой ранее не исследованной задаче посвящен следующий раздел.

### Нестационарные режимы горения и синтеза метастабильных фаз

#### Исходные положения

Существо модели состоит в следующем. В сформированной смеси реагентов А и В путем высокотемпературного теплового импульса инициируется волна горения, в которой синтезируется метастабильная фаза F. Полагаем, что

этот процесс проходит выше температуры  $T_0$ , которая для рассматриваемых систем соответствует эвтектической [10]. За фронтом реакции происходит охлаждение вещества.

Считаем, что от максимальной температуры  $T_m$  до температуры  $T_0$  метастабильный продукт охлаждается за счет теплообмена с окружающей средой. Ниже  $T_0$  - как за счет теплообмена с окружающей средой, так и в результате эндотермической реакции распада метастабильного продукта.

В зависимости от скоростей этих процессов могут реализоваться различные режимы. Если скорость теплообмена с окружающей средой существенно меньше, чем скорость распада фазы, то основное охлаждение вещества до начальной температуры  $T_N$  происходит в результате эндотермической реакции. Количество остающейся («закаленной») фазы  $F$  в этом случае мало. Оставшаяся в ней энергия вместе теплом, отданным окружающей среду, точно соответствует теплу, выделившемуся при синтезе. В противоположном случае, когда скорость теплообмена с окружающей средой существенно больше, чем скорость распада, количество «закаленной» фазы велико. В этом случае также выполняется энергетический баланс: сумма запасенной в  $F$  энергии и отданной окружающей среде равна теплоте реакции синтеза  $F$ . Дальнейшее изменение состояние системы «заморожено». Именно быстрое охлаждение до начальной температуры, при которой не происходит химических превращений, является смыслом «закалки» - сохранением метастабильной фазы.

Для приведения системы к исходному состоянию, когда полностью распадется фаза  $F$ , необходимо подвести тепло, точно равное теплу, отданную системой в окружающую среду. Обратимость процесса – главное отличие рассматриваемой модели от классической задачи о горении системы с необратимой реакцией в условиях теплопотерь.

**Уравнения математической модели**

Распределение температуры в образце описывается уравнением

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\rho \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{\chi}{L}(T - T_N), \quad (1)$$

где  $T$  – температура;  
 $t$  - время;

- $\lambda$  - коэффициент теплопроводности;
- $c$  - теплоемкость;
- $\rho$  - плотность;
- $x$  - координата;
- $Q$  – тепловой эффект реакции;
- $\alpha$  - глубина превращения (массовая доля продукта);
- $\chi$  - коэффициент теплоотдачи.

В (1) теплоемкости и плотности всех веществ принимались равными. Последнее допущение позволяет не учитывать движение вещества, связанное с разницей плотностей исходных веществ и продуктов фазового превращения.

**Кинетические уравнения**

Скорости образования и распада фазы  $F$  представим соотношениями

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \begin{cases} k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), & T > T_0, \\ -k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), & T \leq T_0 \end{cases} \quad (2)$$

которые упрощенно выражают известные представления об образовании и разложении фаз [14, 15]. В (2) приняты обозначения:  $k_{0i}$ ,  $E_i$  - предэкспонент и энергия активации, характеризующие стадии синтеза ( $i=1$ ) и распада ( $i=2$ ) метастабильной фазы;  $R$  – газовая постоянная. Как видно из (2), динамика распада фаз, как и скорость образования, сильно (экспоненциально) зависят от температуры. Это свойство в экспериментальной практике используется для стабилизации неустойчивых фаз путем резкого охлаждения (закалки). Медленное охлаждение или нагрев неравновесных фаз (отпуск) приводят к получению стабильных фаз. Так как рассматривается множественный процесс, то полагаем, что на этапе охлаждения продукт распадается полностью.

Начальные и граничные условия имеют вид

$$t=0: T(x) = T_N, \alpha(x) = 0; \quad (3)$$

$$x=0: T=T_W(t < t_W), \frac{\partial T}{\partial x} = 0(t \geq t_W); x = +\infty T=T_N. \quad (4)$$

В (3), (4)  $T_N$  - начальная температура смеси;  $T_W, t_W$  - температура накаленной вы-

ше  $T_0$  стенки и время ее соприкосновения с образцом.

Как следует из (2), в интервале  $T_N \leq T \leq T_0$  химической реакции и синтеза продукта нет; вещество нагревается только за счет теплового потока из высокотемпературных участков волны. В интервале температур  $T_0 \leq T \leq T_K$  фаза не распадается, вещество охлаждается в результате стока тепла в низкотемпературные участки. В соответствии с этим температуры инициирования волн синтеза и распада продукта выбирались из интервалов, где существуют химические превращения.

### Решение задачи и анализ результатов

Для сокращения числа параметров и удобства вычислений введем следующие безразмерные величины:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{tK_1(T_0)}{L}, (K_1(T_0) = k_{01} \exp(-E_1/RT_0)), \\ \tau_W &= \frac{t_W K_1(T_0)}{L}, \tau_S = \frac{t_S K_1(T_0)}{L}, \\ z &= x \sqrt{\frac{c\rho K_1(T_0)}{\lambda L}}, \theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0), \\ \theta_W &= \frac{E}{RT_0^2} (T_W - T_0), \theta_S = \frac{E}{RT_0^2} (T_S - T_0), \\ \sigma &= E_2/E_1, \gamma = \frac{cRT_0^2}{QE}, \beta = \frac{RT_0}{E}, \\ \kappa &= K_2(T_0)/K_1(T_0), \\ (K_2(T_0) &= k_{02} \exp(-E_2/RT_0)), \\ \theta_K &= \frac{E}{RT_0^2} (T_K - T_0), \theta_N = \frac{E}{RT_0^2} (T_N - T_0), \\ \omega_f &= v_f \sqrt{\frac{c\rho L}{\lambda K_1(T_0)}}, \omega_{ph} = v_{ph} \sqrt{\frac{c\rho L}{\lambda K_1(T_0)}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Система уравнений (1) – (4) в безразмерных величинах (5) примет вид

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} - \psi(\theta - \theta_N), \quad (6)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \begin{cases} \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right), & \theta > 0 \\ -\kappa \exp\left(\frac{\sigma\theta}{1+\beta\theta}\right), & \theta \leq 0 \end{cases}, \quad (7)$$

Граничные и начальные условия:

$$\begin{aligned} \tau = 0: & \theta(z) = \theta_N, \alpha(z) = 0; \\ z = 0: & \theta = \theta_W (\tau < \tau_W), \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 (\tau \geq \tau_W); \\ z = +\infty: & \theta = \theta_N. \end{aligned} \quad (8)$$

Численное исследование математической модели (6) – (8) проводилось методом прогонки с использованием неявной разностной схемы при следующих параметрах:  $\gamma = 0.15, \beta = 0.08$ .

Скорости горения и разложения вычислялись по скорости перемещения поверхности химического превращения, на которой  $\alpha = 0.5$ . Аппроксимационная сходимость проверялась сгущением узлов расчетной сетки. Консервативность разностной схемы контролировалась выполнением закона сохранения энергии во всей расчетной области.

Структуры волн, в которых в отличие от [13] одновременно реализуется горение и разложение, представлены на рис 3. В зависимости от параметров, главными из которых являются отношение скоростей синтеза и распада фазы и интенсивность теплообмена с внешней средой можно выделить три характерных режима.

Первый – режим отрыва - (рис.3а) реализуется при значениях  $\kappa$ , близких к единице и относительно малом теплообмене с окружающей средой. При этом с уменьшением  $\kappa$  и (или)  $\psi$  расстояние между фронтами горения и разложения увеличивается. В конечном итоге, при  $\psi = 0$  (адиабатический случай) существует только волна горения (синтез продукта).

Второй режим – режим слияния - (рис.3б) характерен незначительным расстоянием между волнами синтеза и разложения. Он наблюдается в узкой области определяющих параметров. Температурный профиль такого режима подобен солитону, когда температурный импульс разделяет исходную смесь.

Третий характерный режим – режим гашения - (рис.3в). Он реализуется, при относительно интенсивном теплообмене и скорости разложения, большей скорости синтеза. Такое

соотношение между скоростями приводит к тому, что после зажигания от внешнего источника волна разложения догоняет волну синтеза и гасит ее.

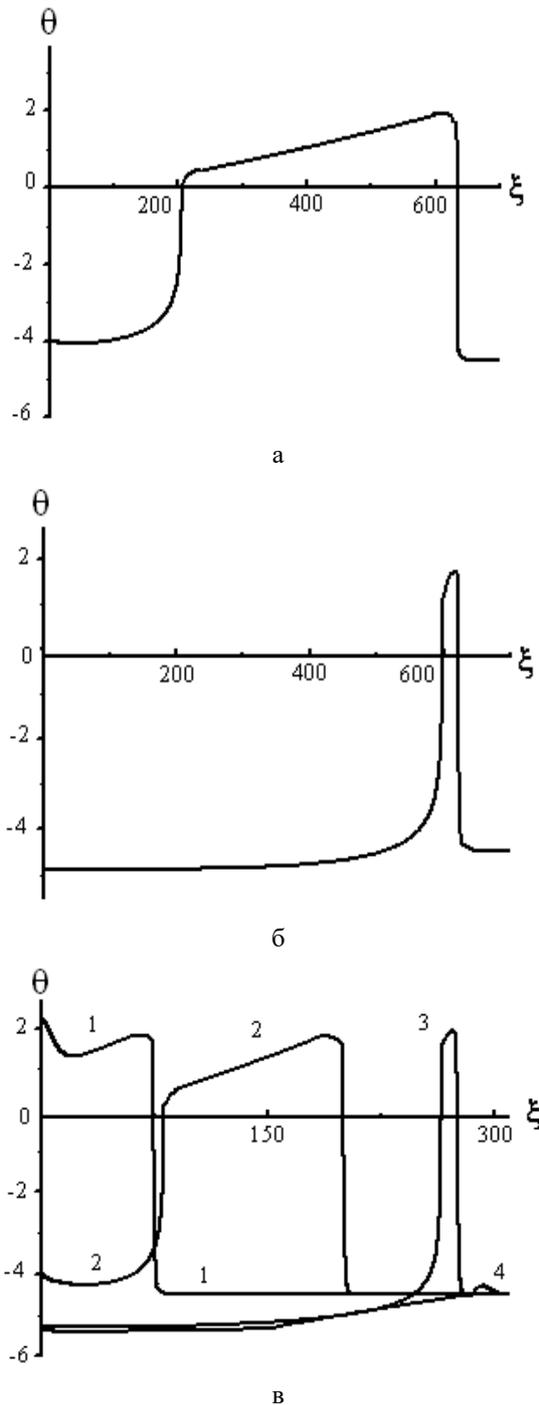


Рис.3. Распределение температуры в волне синтеза и разложения  $\theta_N = -4.5$ ,  $\sigma = 1$ , а)  $k = 1$ ,  $\psi = 0.0009$ ,  $\tau = 500$ ; б)  $k = 1$ ,  $\psi = 0.005$ ,  $\tau = 500$ ; в)  $\psi = 0.003$ ,  $k = 10$ ,  $\tau = 60(1), 160(2), 220(3), 250(4)$

Фронт синтеза, как и в случае одностадийной необратимой реакции, может распространяться в автоколебательном режиме. Отличие состоит в невозможности существова-

ния автоколебательного режима, когда температура во время депрессий опускается ниже температуры устойчивости неравновесной фазы. В этом случае происходит дополнительное

снижение температуры (усугубление депрессии) в результате теплопоглощения при распаде метастабильной фазы и гашение волны.

Иным образом реализуется автоколебательный режим в области температур  $T < T_0$ , где неустойчивая фаза распадается (рис.4). В

зависимости от максимальной температуры проходит смена режимов от стационарного (рис. 4, кривая 1) к автоколебательному (рис. 4, кривая 2) и вновь к стационарному (рис. 4, кривая 3).

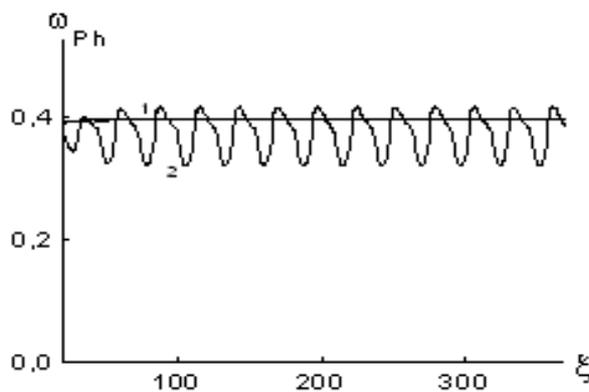


Рис.4. Зависимость скорости фронта разложения ( $\omega_{Ph}$ ) от координаты при  $\psi = 0$ , температуре стенки  $\theta_w = -3$ ,  $\kappa = 1$ ,  $\sigma = 1$  и различных значениях конечной температуры синтеза  $\theta_k$ : 1 – 5.7, 2 – 5.8.

В рамках принятых допущений описанные режимы могут наблюдаться в системах, фазовая диаграмма которых не содержит равновесных фаз. Анализ возможных ситуаций в системах, в которых имеются равновесные фазы, требует специального рассмотрения.

Подытоживая эту часть статьи можно резюмировать следующее. Проведено численное исследование нестационарной математической модели неизотермических химических превращений в безгазовой системе, образующей только метастабильный продукт.

Обнаружены три характерных режима: отрыва, слияния и гашения. Режимы отличаются расположением фронтов синтеза и разложения продукта.

Показано, что автоколебательные режимы в такой системе разделены границей температурной устойчивости фаз. Не удастся реализовать автоколебательный режим, в котором одновременно существуют синтез (в период вспышек) и разложение (в период депрессий).

Обнаружено, что в области разложения продукта автоколебательный режим существует как промежуточный между стационарными режимами.

## Заключение

Представленные результаты относятся к простейшему случаю образования одной мета-

стабильной фазы. Дальнейшие исследования необходимо расширить на более сложные ситуации, когда могут образовываться несколько фаз, включая как равновесные, так и неравновесные. Главная трудность таких исследований – отсутствие надежных и точных методик экспериментального изучения быстропротекающих процессов непосредственно во фронте горения. В настоящее время продукты синтеза исследуются после горения, когда их характеристики формируются на этапе медленного остывания. Известные результаты по синтезу метастабильных продуктов получены путем резкого прерывания горения - закалки. Следует продолжить и расширить такие исследования. Теоретическое значение изучения неравновесных фазовых и структурных превращений непосредственно в волне горения состоит в получении новых фундаментальных знаний о быстропротекающих физико-химических процессах. Практический стимул синтеза неравновесных фаз – получения продуктов с иными свойствами.

## Литература

1. Алдушин А.П., Каспарян С.Г., Шкадинский К.Г., Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях, образующих двухфазные продукты. - В кн.: Горение и взрыв. Материалы IV Всесо-

юзного симпозиума по горению и взрыву. - М.: Наука, 1977. - С. 207 – 212.

2. Лапшин О.В., Смоляков В.К. К теории горения тонкопленочных структур // Физика горения и взрыва. - 2013. - № 6 (49). - С.47-52.

3. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. – Черногловка: «Территория», 2003. - 368 с.

4. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. Учеб. пособ./ Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение –1, 2007. – 567 с.

5. Боровинская И.П. Образование тугоплавких соединений при горении гетерогенных конденсированных систем. – В сб.: Горение и взрыв. Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. - М.: Наука, 1977. - С. 207 – 212.

6. Рогачев А.С., Пономарев В.И. Фазо- и структурообразование в СВС-процессах. - В кн.: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черногловка: «Территория», 2001. - 432 с.

7. Мягков В.Г., Жигалов В.С. Твердофазные реакции и фазовые превращения в слоистых наноструктурах. - Новосибирск: изд-во СО РАН, 2011. - 155 с.

8. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать

лет поисков и находок. - Черногловка: ИС-МАН, 1989. - 91 с.

9. Merzhanov A.G. Ten research directions in the future of SHS// Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis – 1995. - No.4 (4). - P. 323-350.

10. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н. Множественный самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках // Журнал экспериментальной и теоретической физики.-1999.-В. 5 (115).-С. 1756-1764.

11. Lapshin O.V., Smolyakov V. K. On Possibility of Formation of Metastable Compounds in a Wave of Gasless Combustion // Int. Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.- 2014. -No.3 (23). -Pp. 133-137.

12. Lapshin O.V., Smolyakov V.K. Mathematical formalism of the theory multiple (reiterated) self-propagating high-temperature synthesis// International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016.- No.1 (25). - Pp. 1 – 4.

13. Смоляков В.К., Лапшин О.В. К теории многократного прохождения неизотермического волнового процесса // Физика горения и взрыва.-2015.-№5 (51).-С. 66 – 69.

14. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. - М.: Мир, 1983. - 360 с.

15. Хенней Н. Химия твердого тела. - М.: Мир, 1971. - 224 с.

## THEORETICAL STUDYING THE SYNTHESIS OF METASTABLE (NONEQUILIBRIUM) PRODUCTS IN THE WAVE OF GASLESS COMBUSTION

V. K. Smolyakov , O. V. Lapshin

Tomsk Research Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
Akademicheskii pr. 10/3, Tomsk, 634021 Russia

### Abstract

The first part of the article considers the obtaining of nonequilibrium products in the combustion waves. The basic theoretical concepts are provided for the synthesis of metastable phases in binary systems. The multiple wave process in eutectic systems is explained by the properties of synthesis and the decomposition of unstable phases. This phenomenon is observed in the systems, the equilibrium phase diagram of which has a simple eutectic form, i.e., does not have the stable phases: Al-Ge, Al-Si, Al-S, etc. During slow cooling the final products represent the initial materials, during fast cooling there is the quenching of metastable phases produced in a combustion wave, in particular for the Al-Ge system. These facts indicate that this multiple wave process is caused by the synthesis and disintegration of nonequilibrium phases. There is a temperature above which the wave synthesis of metastable products takes place and below of which the wave disintegration occurs. In this case, the reaction product can be either stable or metastable depending on the initial conditions of the mixture and the combustion parameters. The thermodynamic analysis shows that the probability of producing a metastable product in the system increases with decreasing a scale of heterogeneity. At the mode change point of the chemical interaction there is a sudden change in the combustion characteristics: the temperature, the intensity of chemical conversion and the combustion rate. The calculated and known experi-

mental data are compared. The method was developed to estimate the effective thermodynamic and kinetic constants, as well as the model parameters using experimental data. The second part of the article considers the development and study of a mathematical model for solid flame combustion in a two-component gasless system that forms a metastable phase. The model includes the heat balance equation and the chemical reaction equation that takes into account the processes of synthesis and decomposition of a metastable phase, as well as the boundary and initial conditions. The mathematical model was numerically studied. The characteristic modes were defined for wave processes. Three characteristic modes were found: separation, fusion and extinction. The modes differ in the arrangement of the synthesis fronts and the disintegration of products. The self-oscillation modes in this system are shown to be separated by a temperature boundary of the phase stability. In addition, the self-oscillation mode can not be realized when the synthesis (during bursts) and decomposition (in the period of depressions) coexist. The self-oscillation mode was found to exist in the area of the product decomposition as an intermediate mode between the stationary modes.

**Keywords:** metastable phase, chemical interaction, burning velocity

## ГАЗСЫЗ ЖАНУ ТОЛҚЫНЫНДА МЕТАСТАБИЛЬДІ (ТЕПЕ-ТЕҢ ЕМЕС) ӨНІМДЕР СИНТЕЗІНІҢ ТЕОРИЯЛЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕРІ

**В.К. Смоляков, О.В. Лапшин**

Құрылымдық макрокинетика бөлім ТМЦ СБ РФА,

634021, г. Томск, д-ы Академический, 10/3

E-mail: [vsmol52@mail.ru](mailto:vsmol52@mail.ru)

### Аннотация

Жұмыстың бірінші бөлігінде жану толқындарында тепе-тең емес өнімдер алу мәселесі қарастырылады. Екі жүйедегі метастабильді фазаларды синтездеудің негізгі теориялық идеялары келтірілген. Эвтектикалық жүйелердегі бірнеше толқынды процестің түсіндірмесі тұрақсыз фазалардың синтезі мен ыдырау идеясына негізделген. Мұндай құбылыс тепе-теңдік фазалық схемасында қарапайым эвтектикалық пішінге ие жүйелерде байқалады, яғни. Al-Ge, Al-Si, Al-S және т.б. Баяу салқындату кезінде түпкілікті өнім жану толқынында, атап айтқанда, Al-Ge жүйесінде пайда болатын метасфазалық фазалардың тез сөнуі кезінде бастапқы материалдар болып табылады. Бұл фактілер көптеген толқынды үрдістің байқалатын феномені неравновесных фазалардың синтезі мен ыдырауына байланысты екенін көрсетеді. Метастабильді өнімнің толқынды синтезі жүзеге асырылатын температура бар, төменде оның толқындық ыдырауы. Бұл жағдайда қоспаның бастапқы параметрлеріне және жану жағдайларына байланысты қалыптастырылған реакция өнімі тұрақты немесе метастабильді болуы мүмкін. Термодинамикалық талдау көрсеткендей, жүйеде метастабильді өнімнің қалыптасу ықтималдығы біркелкі масштабтың төмендеуімен арта бастайды. Химиялық өзара әрекеттесу режиміндегі өзгерістер нүктесінде жану сипаттамаларының кенет өзгеруі орын алады: температура, химиялық трансформация қарқындылығы және жану жылдамдығы. Есептелген және танымал тәжірибелік деректер салыстырылады. Тәжірибелік деректерден тиімді термодинамикалық, кинетикалық тұрақты және модельдік параметрлерді бағалау әдісі әзірленді.

Мақаланың екінші бөлігінде метастабильді фазаны құрайтын екі компонентті газсыз жүйеде жалын жалынының жануының тұрақсыз математикалық моделі жасалды және зерттелді. Модельде жылу балансының теңдеуі, метастабильді фазаның синтезі мен ыдырау процестерін, сондай-ақ шекаралық және бастапқы жағдайларды ескеретін химиялық реакция теңдеуі бар. Математикалық модельді сандық зерттеу жүргізіледі. Толқындық үрдістердің сипаттамалары анықталған. Үш сипаттағы режимдер анықталды: бөліну, біріктіру және сөндіру. Режимдер өнімнің біріктіру және бөлшектеу майдандарының орналасуында ерекшеленеді. Осындай жүйеде өздігінен тербейтін режимдер фазалардың температуралық тұрақтылығының шекарасымен бөлінетіндігі көрсетілген. Синтез бір мезгілде (алау кезеңінде) және ыдыраудан (депрессия кезеңінде) бар автоцилляциялық режимді жүзеге асыру мүмкін емес. Стационарлы режим арасындағы автотербелмелі режимі бар өнімнің ыдырауы анықталды.

**Түйін сөздер:** метастабильді фазаларды, химиялық өзара, жану жылдамдығы