

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 544.452:544.427

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СЛОЕВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД С УЧЕТОМ ДИФфуЗИОННОГО СМЕШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

© 2022 г. С. А. Рогачев¹, К. Г. Шкадинский², П. М. Кришеник^{1*}

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: petr@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 08.07.2021;

после доработки 08.09.2021;

принята в печать 20.09.2021

Предложена математическая модель для анализа распространения волны безгазового горения вдоль границы контакта конденсированных слоев с учетом плавления и кристаллизации слоев. Исследовано влияние процессов диффузионного смешения химически активных реагентов, толщины слоев и теплопотерь на распространение и структуру фронта горения. Проведен анализ автоколебательного распространения волны в двухслойной системе вдоль границы контакта.

Ключевые слова: безгазовое горение, двухслойные системы, фазовые превращения, устойчивость, диффузионное смешение.

DOI: 10.31857/S0207401X22030098

ВВЕДЕНИЕ

Реально используемые в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) составы часто представляют собой смеси порошков с размерами частиц, сопоставимыми с характерными масштабами волны горения. Наблюдаемые экспериментально макроскопические закономерности химического взаимодействия есть результат достаточно сложных процессов, протекающих на микроуровне. Учет неоднородности гетерогенных сред приводит к необходимости разработки таких математических моделей, в которых необходимо учитывать многофазность, многокомпонентность и многостадийность химического превращения. Такие исследования дают возможность изучить природу нестационарных явлений экзотермического превращения гетерогенных систем и процессы инициирования волновых режимов горения, установить возможность предельного перехода от классического гомогенного описания процесса к дискретному, связанному с неоднородностью структуры гетерогенных систем.

Для анализа горения гетерогенных систем с учетом масштаба неоднородности среды в работах [1–3] были предложены модельные системы, где изучалось влияние толщины химически активных слоев на распространение фронта. Влияние диффузионного переноса на процессы горения и структурообразования экспериментально

исследовалось при горении реакционных многослойных наноразмерных пленок [4, 5], где в качестве горючего использовались “традиционные” системы, используемые в процессах СВС. В работе [6] при экспериментальном исследовании формирования на поверхности никеля многослойного графенового покрытия получено, что высокотемпературное взаимодействие углеводородных волокон с никелем обеспечивается путем диффузионного смешения химически активных компонент с переходом через границу контакта слоя углерода и никеля. Скорость экзотермического превращения такой смеси зависит от толщины углеводородных волокон. Влияние геометрических факторов на закономерности “жидкофазного” горения при получении литой силицидной керамики отмечено в экспериментальном исследовании [7]. В работе [8] исследовалось горение цилиндрических образцов из порошка магния насыпной плотности в воздушной среде. Введение в образец нескольких процентов мелкодисперсного порошка оксида железа приводило к возрастанию степени химического превращения магния.

В работе [9] предложена математическая модель, описывающая горение конденсированной системы, в которой реагирующая среда представлена в виде двух слоев, ориентированных параллельно направлению распространения волны горения. На границе контакта реагентов образуется слой твердого продукта, толщина которого увели-

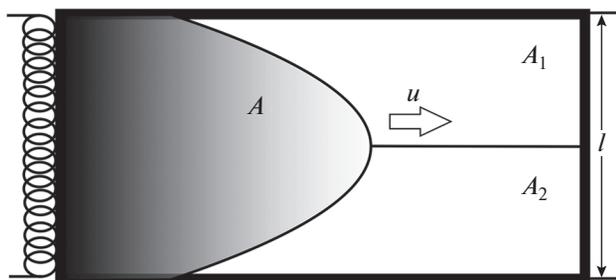


Рис. 1. Схема горения двухслойной системы: u – скорость распространения горения, A_1 и A_2 – концентрации реагентов, A – концентрация продуктов горения, l – толщина двухслойной системы.

чивается со временем благодаря диффузионным процессам переноса. Задача о стационарном распространении фронта горения здесь была сведена к анализу одномерного процесса неизотермической диффузии в области с подвижными границами реагентов и процесса распространения тепла под действием тепловых источников на этих границах. В работе [10] представлен теоретический анализ горения слоевой системы с учетом диффузионно-контролируемой гетерогенной реакции. В предположении температурной однородности системы в поперечном направлении получено выражение, описывающее распределение температуры при распространении фронта горения в условиях диффузионно-контролируемой реакции.

В работе [11] проведен приближенный аналитический анализ устойчивости фронта горения, распространяющегося вдоль границы контакта слоев в предположении существования узкой зоны реакции, где происходит частичное превращение вещества, и широкой зоны догорания. Показано, что ширина второй зоны зависит от толщины слоев и пропорциональна характерному времени формирования бидисперсной смеси, увеличение толщины слоев приводит к потере устойчивости горения, а уменьшение теплопотерь стабилизирует горение. Влияние масштабных факторов и диффузионных процессов на горение гетерогенных сред теоретически изучалось в работе [12]. Здесь была предложена математическая модель, описывающая горение идеализированной по структуре среды, состоящей из сферических частиц двух сортов. Предполагалось, что твердые частицы одного сорта в зоне прогрева плавятся и растекаются между сферическими частицами второго сорта. При достижении температуры плавления частиц второго сорта происходят смешение реагентов из-за молекулярной диффузии и объемная реакция между ними с выделением тепла. С помощью одномерной модели были получены условия реализации кинетического и диффузионного

режимов горения в зависимости от размера частиц и температуры плавления тугоплавкого компонента.

При горении двухслойных систем типа “сэндвич” оба слоя могут плавиться, и уже жидкие реагенты смешиваются и реагируют. В таких условиях диффузионного переноса скорость транспорта компонентов может быть соизмерима со скоростью передачи тепла в холодную часть системы. Это может привести к неоднородному распределению температуры и концентраций компонентов в высокотемпературных зонах, потере устойчивости, формированию неоднородного продукта на границе контакта слоев, вырождению горения с увеличением толщины последних.

Цели представленной работы – исследование методами математического моделирования иницирования и распространения горения вдоль границы контакта слоев в условиях фазовых превращений конденсированных сред, диффузионного смешения и экзотермического превращения бидисперсной смеси, изучение неустойчивых режимов распространения фронта, а также проведение численного нестационарного анализа влияния теплопотерь и толщины слоев на распространение горения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Схематически двухслойная система, в которой высокотемпературный фронт горения распространяется вдоль поверхности контакта слоев, представлена на рис. 1. Иницирование горения осуществляется у боковой поверхности системы посредством контакта с накаливаемой поверхностью, температура которой – T_{in} . Каждый слой может плавиться при достижении температуры фазового перехода – T_m . Для простоты предполагаем, что температуры плавления слоев совпадают. Формирование жидкой фазы стимулирует диффузионное смешение реагентов и их химическое превращение. Жидкое состояние слоев характеризуется переменной η , величина которой указывает на объемную долю жидкой фазы в единице объема.

Задача смешения реагентов с учетом фазового перехода решается без явного выделения поверхности раздела фаз. Фазовый переход заменяется неизотермическим “химическим” процессом, когда формирование жидкой фазы и кристаллизация происходят в “узком” температурном слое [13].

Экзотермическое взаимодействие описывается в рамках одностадийной реакции $A_1 + A_2 \rightarrow A$, где A – продукт горения. Реакция происходит только после диффузионного смешения, скорость экзотермического взаимодействия определяется концентрациями a_1 и a_2 химически активных компонент. Предполагается, что теплофизические ха-

рактические продукты горения совпадают с начальными теплофизическими характеристиками слоев.

Для описания фазового превращения слоев предложено безразмерное макрокинетическое уравнение, которое имеет следующий вид:

$$Z(\eta, \theta) = \frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \begin{cases} k_m (1 - \eta) \operatorname{sign}(\theta - \theta_m) \exp(|\theta - \theta_m| \Delta), & 0 < \eta < 1, \\ 0, & \text{если } \eta = 0 \text{ или } \eta \geq 1. \end{cases} \quad (1)$$

Параметры Δ и k_m регулируют температурную “ширину” зоны фазового перехода, τ – безразмерное время, θ – безразмерная температура. Уравнение (1) учитывает направление процесса фазового перехода – плавление и кристаллизацию.

При анализе горения двухслойной системы предполагается, что плотность, теплофизические свойства и толщины слоев одинаковые. Уравнение, описывающее теплоперенос и распространение фронта горения вдоль границы контакта двухслойной системы, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \psi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \psi} \right) + a_1 a_2 \exp \left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta} \right) - \Delta_K \Delta_Q Z(\eta, \theta), \quad (2)$$

$$\frac{\partial a_1}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\operatorname{Le} \frac{\partial a_1}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \psi} \left(\operatorname{Le} \frac{\partial a_1}{\partial \psi} \right) - \gamma a_1 a_2 \exp \left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta} \right), \quad (3)$$

$$\frac{\partial a_2}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\operatorname{Le} \frac{\partial a_2}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \psi} \left(\operatorname{Le} \frac{\partial a_2}{\partial \psi} \right) - \gamma a_1 a_2 \exp \left(\frac{\theta}{1 + \beta \theta} \right), \quad (4)$$

где

$$\operatorname{Le} = \begin{cases} \operatorname{Le}_0, & \text{если } \theta \geq \theta_m, \\ 0, & \text{если } \theta < \theta_m. \end{cases}$$

Краевые условия:

$$\theta(0, \psi, \tau) = \theta_{in}, \quad \tau \leq \tau_{imp}; \quad \frac{\partial \theta(0, \psi, \tau)}{\partial \xi} = 0, \quad \tau > \tau_{imp}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta(\xi, 0, \tau)}{\partial \psi} = \frac{\partial \theta(\xi, l, \tau)}{\partial \psi} = \alpha(\theta - \theta_0). \quad (6)$$

Начальные условия:

$$\theta(\xi, \psi, 0) = \theta_0, \quad \eta(\xi, \psi, 0) = 0, \quad a_1(\xi, \psi, 0) = 1, \quad a_2(\xi, \psi, 0) = 0 \quad \text{при } 0 \leq \psi \leq \frac{1}{2}, \quad (7)$$

$$a_1(\xi, \psi, 0) = 0, \quad a_2(\xi, \psi, 0) = 1 \quad \text{при } \frac{1}{2} \leq \psi \leq 1.$$

В математической модели учитываются теплопотери через боковую поверхность. Масштабные величины и безразмерные переменные: θ_{in} – температура инициирования, ξ и ψ – пространственные переменные. Характерная температура процесса

$$T_* = T_0 + (Q_m + Q_c)/c, \quad \gamma = \frac{RT_*^2 c}{EQ}, \quad \beta = \frac{RT_*}{E}, \quad \theta = \frac{E(T - T_*)}{RT_*^2}, \quad \theta_0 = \frac{E(T_0 - T_*)}{RT_*^2}, \quad \theta_m = \frac{E(T_m - T_*)}{RT_*^2},$$

$$\operatorname{Le}_0 = \frac{c\rho D_0}{\lambda}, \quad t_* = \frac{\gamma \exp(1/\beta)}{K_c}, \quad x_* = y_* = \sqrt{\frac{\lambda t_*}{c\rho}}, \quad \Delta_K = \frac{K_m}{K_c}, \quad \Delta_Q = \frac{Q_m}{Q_c}, \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad \psi = \frac{y}{x_*}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad l = \frac{\bar{l}}{x_*}$$

безразмерная толщина слоя, α – коэффициент теплопотери. Размерные величины: x и y – координаты, T_0 и T_m – начальная температура и температура фазового перехода, R – универсальная газовая постоянная, K_c и K_m – предэкспоненты, E и Q_c – энергия активации и тепловой эффект экзотермической реакции, Q_m тепловой эффект фазового перехода, c, ρ, λ – теплоемкость, плотность и теплопроводность, \bar{l} – поперечный размер двухслойной системы. Предполагается, что при температурах T ниже температуры плавления слоев T_m диффузионным переносом можно пренебречь, а при температуре выше происходит скачкообразное изменение коэффициента диффузии D .

Математическая модель (1)–(7) при соответствующих граничных и начальных условиях численно исследовалась методом переменных направлений [14] с применением двумерной прямоугольной регулярной сетки. В процессе численного моделирования соблюдались законы сохранения энергии (консервативные разностные схемы).

Неявная трехточечная аппроксимация вторых производных позволяла регулировать шаг по времени с учетом точности расчета и обеспечения устойчивости разностной схемы. Временной шаг являлся функцией скорости тепловыделения и температуры в зоне реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Адиабатическое горение ($\alpha = 0$). На рис. 2 на плоскости (ξ, ψ) представлено пространственное

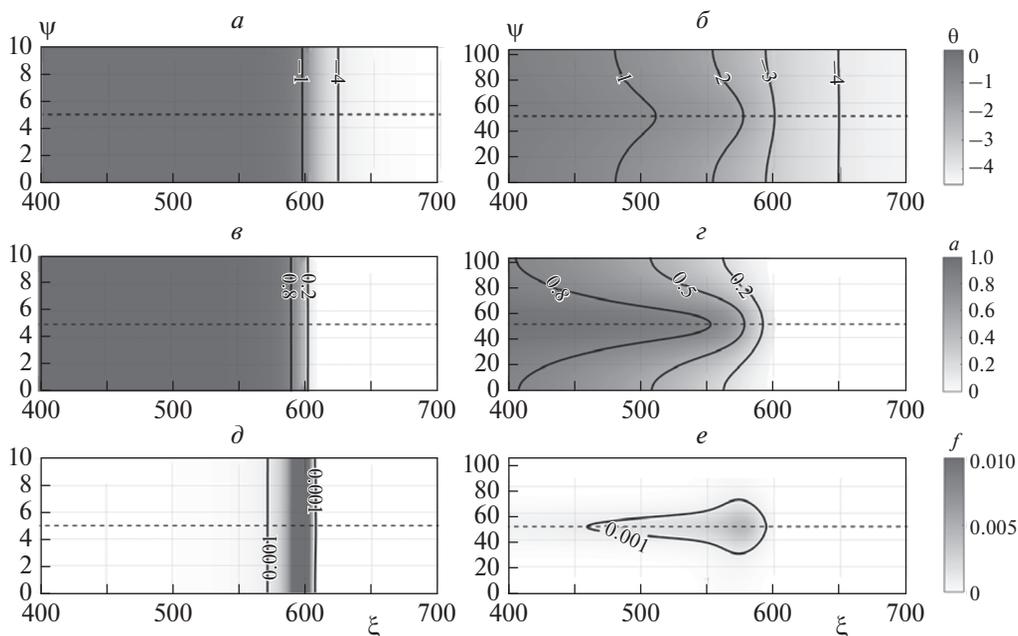


Рис. 2. Безразмерные поля температуры θ (а, б), концентрации a продуктов горения (в, г) и функции тепловыделения f (д, е) в двухслойной системе при $l = 10$ (а, в, д) и 100 (б, г, е) при $\beta = 0.192$, $\gamma = 0.219$, $\theta_0 = -4.56$, $Le_0 = 0.2$, $\Delta_K = 1$, $\Delta_Q = 0.125$, $\theta_m = -3.04$.

распределение температуры, концентрации продуктов горения и функции тепловыделения $f(a_1, a_2, \theta) = a_1 a_2 \exp(\theta/(1 + \beta\theta))$ при распространении фронта экзотермической реакции. Процесс горения инициируется высокотемпературным поверхностным источником, т.е. $\theta_m = 0$. Скорость распространения горения вычислялась по движению изолинии концентрации продуктов горения $a = 0.8$ на границе контакта слоев. При горении “тонкого” слоя толщиной $l = 10$ формировался фронт, распространяющийся вдоль границы с постоянной скоростью (рис. 2а, в, д). Плавление слоев протекало по всей их ширине исключительно за счет теплового потока из высокотемпературной области. Диффузионное смешение и прогрев приводили к воспламенению двухкомпонентной смеси, которая формировалась еще до начала реагирования, т.е. диффузионный процесс не ограничивал горение. При толщине слоя $l = 100$ жидкие компоненты не успевают полностью смешаться перед зоной горения (рис. 2б, г, е). Широкая область горения характеризуется температурной и концентрационной неоднородностью. Изолиния при концентрации продуктов $a = 0.8$ показывает, что процесс диффузии происходит в основном в перпендикулярном направлении распространения горения (в направлении оси ψ , см. рис. 2г). При такой толщине слоев неоднородность по температуре и составу в зоне реагирования не позволяет перейти к одномерному описанию распространения горения.

На рис. 2д, е представлены изолинии функции тепловыделения в случае распространения горения при разных толщинах слоев. При $l = 10$ формируется плоский фронт, распространяющийся вдоль границы контакта (рис. 2д). При увеличении толщины слоев реакция протекает в диффузионном режиме, максимум скорости тепловыделения сосредоточен на границе контакта слоев (рис. 2е). Толщина перемешанного слоя уменьшается относительно толщины системы, диффузионный процесс ограничивает распространение волны, усредненная температура и скорость фронта падают. Дальнейший рост толщины слоев приводит к вырождению горения.

Внешние теплопотери. Пример волновой структуры в состоянии квазистационарного распространения фронта в условиях теплоотвода с поверхности слоя представлен на рис. 3. Предполагалось, что температура поверхности слоев равняется температуре окружающей среды. Внешние теплопотери привели к плавлению слоев не на всю глубину (рис. 3а). В области расплава происходят интенсивное смешение компонентов и их химическое взаимодействие. На границе контакта с внешней средой формируется непрореагировавший слой исходного вещества, который служит тепловым экраном для внутренней высокотемпературной реагирующей области расплава. Локализованная зона перемещается со скоростью фронта, на ее границе скорость кристаллизации равняется скорости плавления. На рис. 4б, в пред-

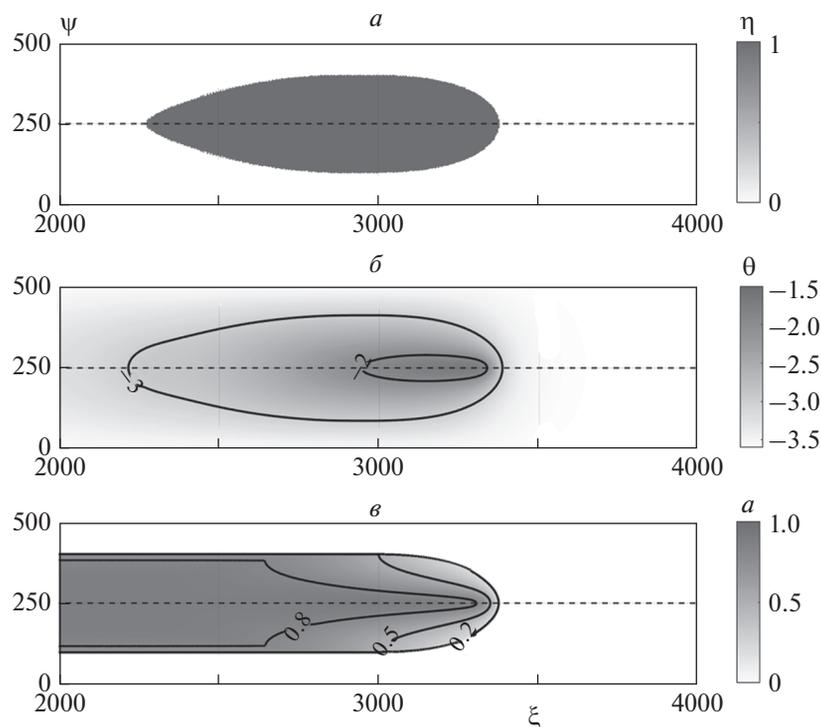


Рис. 3. Поля расплава η (а), температуры θ (б) и концентрации a продуктов горения, формирующиеся при распространении горения в условиях теплопотерь. Параметры системы: $\beta = 0.216$, $\gamma = 0.278$, $\theta_0 = -3.6$, $Le_0 = 0.4$, $\Delta_K = 1$, $\Delta_Q = 0.125$, $\theta_m = -2.91$, $l = 500$.

ставлено поле температуры θ и концентрации a продуктов горения. Интенсивность химического тепловыделения характеризуют изолинии концентрации продуктов горения (рис. 3в). Нелинейная связь процессов теплоотвода, диффузионного переноса и тепловыделения показала, что при $l > 600$ происходит срыв горения, который связан со значительным теплоотводом из зоны расплава в не реагирующую область.

Неустойчивое горение. При горении безгазовых систем наличие избыточной энтальпии в прогретом слое при высокой чувствительности скорости тепловыделения к температуре приводит к неустойчивости стационарного режима горения. В работе [15] показано, что потеря устойчивости фронта реализуется в условиях сильной активированности экзотермического химического превращения (большая энергия активации E и соответственно, малое значение параметра γ). В этом случае вместо устойчивого стационарного фронта формируются устойчивые периодические фронтальные (пульсирующие) режимы. Для анализа возможных неустойчивых режимов горения, распространяющихся вдоль границы контакта, вводится функция A_W , которая отображает меру неоднородности продукта реакции после горения двухслойной системы:

$$A_W = - \int_0^{\tau_{max}} \frac{\partial a_1 a_2}{\partial \tau} (\theta - \theta_0) d\tau.$$

На рис. 4а представлено поле функции A_W после распространения горения в пульсирующем режиме. Горение характеризуется периодическим изменением температуры и скорости фронта. В момент “вспышки” (рис. 4б) температура в области контакта слоев растет, что приводит к росту интенсивности химической реакции и большей полноте превращения реагентов. В момент депрессии полнота превращения падает. Такой характер горения приводит к формированию периодических неоднородностей в структуре продуктов горения.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ

Влияние внешних теплопотерь на фронтальное распространение реакции вдоль титановых нитей, покрытых слоем никеля, исследовалось в работе [16]. В зависимости от диаметра титановой нити и толщины слоя никеля обнаружены различные режимы протекания горения. Показано существование критических толщин слоев, когда после локального воспламенения формируется жидкая капля, которая распространяется с постоянной скоростью вдоль нити. Установлено, что

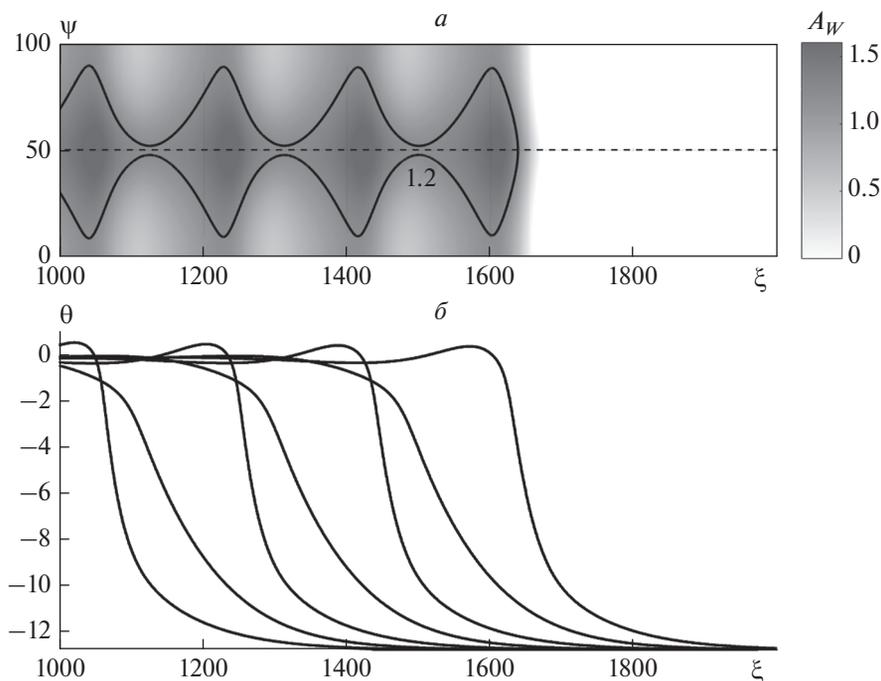


Рис. 4. Поле функции A_W (а) и пространственно-временное распределение температуры при распространении горения вдоль границы контакта слоев (б). Параметры системы: $\beta = 0.071$, $\gamma = 0.078$, $\theta_0 = -12.75$, $Le_0 = 0.2$, $\Delta_K = 1$, $\Delta_Q = 0.1$, $\theta_m = -9.44$, $l = 100$.

увеличение диаметра проволоки и толщина слоя никеля сначала приводит к падению скорости распространения фронта с частичным недогоранием слоев. Существует критическая толщина слоев, при превышении которой горение не реализуется. Критические явления срыва горения наблюдались и при малых диаметрах проволоки и толщины никелевого покрытия. Критические условия существования горения связаны как с процессами диффузионного смешения компонент, так и с влиянием лучистых и кондуктивных теплопотерь.

Аналогичные зависимости были обнаружены при анализе горения скрученных проволок алюминия и никеля диаметром 0.3 (Ni) и 0.4 мм (Ti) в инертной и воздушной газовой средах [17]. Влияние фазовых превращений на горение активированных и неактивированных смесей Ti/Ni изучалась в работе [18], где также превращение происходило в условиях плавления компонент смеси и скорость распространения горения зависела от масштабных характеристик порошковой смеси.

Существование колебательного волнового режима горения в пленках Ti/Al экспериментально обнаружено с помощью скоростной микровидеосъемки в работе [19]. Здесь авторы определили характеристики авоколебательного фронта, а именно частоту и длину волны. Аналогичные колебательные характеристики горения были изучены в работе [20] при горении пленок Zr/Al/CuNi. С помощью анализа микроструктуры продукта вол-

нового превращения была показана периодическая неоднородность состава продуктов горения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью предложенной нестационарной математической модели установлена возможность распространения горения вдоль границы контакта слоев в условиях диффузионного смешения плавящихся химически активных компонентов. Рост температурной и концентрационной неоднородности с увеличением толщины слоевой системы приводит к падению скорости распространения фронта. Существует критическая толщина слоев, при превышении которой происходит вырождение горения. При автоколебательном характере распространения фронта формируются периодические неоднородности в структуре продуктов горения. Внешние теплопотери приводят к локализации области плавления, где происходит полное диффузионное смешение и экзотермическое превращение бидисперсной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мерджанов А.Г., Кришеник П.М., Шкадинский К.Г. // Докл. РАН. 2001. Т. 380. № 3. С. 323.
2. Кришеник П.М., Мерджанов А.Г., Шкадинский К.Г. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 3. С. 70.

3. *Ивлева Т.П., Кришеник П.М., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г.* // Хим. физика. 1983. Т. 3. № 9. С. 1259.
4. *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Mukasyan A.S.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 063119; <https://doi.org/10.1063/1.4745201>
5. *Рогачев А.С., Мукасян А.С.* // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 66.
6. *Сычев А.Е., Вадченко С.Г., Шукин А.С. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С.
7. *Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 16.
8. *Крупкин В.Г., Шмелев В.М.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 12. С. 53.
9. *Алдушин А.П., Хайкин Б.И.* // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10. № 3. С. 313.
10. *Armstrong R.* // Metall. Trans. A. 1992. V. 23. № 9. P. 2339; <https://doi.org/10.1007/BF02658035>
11. *Jayaraman S., Knio O.M., Mann A.B. et al.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 2. P. 800.
12. *Околович Е.В., Мержанов А.Г. Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г.* // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 17. № 3. С. 326.
13. *Алдушин А.П., Мержанов А.Г.* // Докл. АН СССР. 1972 Т. 236. № 5. С. 1133.
14. *Самарский А.А.* Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971.
15. *Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г.* // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 11. № 1. С. 19.
16. *Вадченко С.Г., Булаев А.М., Гальченко Ю.А., Мержанов А.Г.* // Там же. 1987. Т. 23. № 6. С. 46.
17. *Salamatov V.G., Kirdyashkin A.I., Kitaler V.D.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1115. № 4. P. 042033; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042033>
18. *Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 2. С. 39.
19. *Rogachev A.S., Kochetov N.A., Yagubova I.Yu. et al.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Syn. 2004. V. 13. № 4. P. 285.
20. *Trenkle J.C., Wang J., Weihs T.P. et al.* // Appl. Phys. Letter. 2005. V. 87. P. 153108; <https://doi.org/10.1063/1.2099544>