

Математическое моделирование нестационарного горения безгазовых систем с конвективным течением расплава

О.В. Лапшин^{1,}, В.Г. Прокофьев^{1,2}*

¹*Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

²*Томский государственный университет, Томск, Россия*

**ovlap@mail.ru*

Аннотация. Одной из особенностей синтеза керамических материалов в режиме горения безгазовых порошковых компактов является плавление и растекание одного или нескольких компонентов гетерогенной системы в матрице тугоплавких компонентов и продуктов реакции. Термокапиллярный механизм течения расплава обусловлен действием сил поверхностного натяжения в пористой среде. В данной работе, наряду с диффузионно-капиллярным массообменом, учитывался конвективный механизм смешения компонентов системы. Было выявлено, что плавление реагента и смачивание расплавом тугоплавкого компонента смеси увеличивает скорость тепловыделения и повышает температуру во фронте горения. Проведены численные расчеты скорости горения бинарной смеси (A)+(B), как основной интегральной характеристики высокотемпературного синтеза. Расчетные зависимости скорости горения от начальной пористости качественно согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: безгазовое горение, термокапиллярная конвекция, расплав, математическая модель

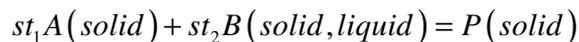
1. Введение

Горение безгазовых порошковых смесей зачастую сопровождается плавлением и конвективным течением одного или нескольких компонентов гетерогенной системы в матрице тугоплавких компонентов и продуктов реакции. Капиллярное течение расплава обусловлено действием сил поверхностного натяжения в пористой реагирующей среде. Впервые экспериментальное исследование капиллярного течения жидкого металла и его влияние на горение безгазовых систем рассмотрено в [1] на примере порошковой смеси титана с углеродом. Влияние дисперсности реагентов на переход режима горения от диффузионного к капиллярному рассмотрено в [2, 3]. В [4] для порошковых систем Ti+Si и Ti+Fe получены «аномальные» зависимости скорости горения от размера частиц титана, указывающие, что наряду с диффузионным и капиллярным массообменом имеет место конвективный механизм смешения компонентов системы. Экспериментальное исследование ряда порошковых смесей методами скоростной видеосъемки и динамической пирометрии в [5] показало «аномальное» увеличение скорости горения с ростом размера частиц алюминия. Авторы связали этот эффект с капиллярной конвекцией Марангони. Аналитическое и численное исследование влияния термокапиллярной конвекции на теплопередачу в волне безгазового горения с плавящимся реагентом для безынерционного течения жидкой фазы рассмотрено в [6]. Анализ экспериментальных работ указывает на существенный вклад термокапиллярной конвекции в теплопередачу и влияние этого процесса на характеристики горения. Механизм реализации термокапиллярной конвекции – эффекта Марангони – представляется следующим образом. Плавление реагента и смачивание расплавом более тугоплавкого компонента смеси увеличивает скорость тепловыделения и повышает температуру во фронте горения. Одновременно увеличивается скорость термокапиллярного течения и конвективный теплоперенос. Масштаб конвективного теплопереноса тем больше, чем больше разница между температурами горения и плавления. В случае близости этих величин конвективный теплоперенос мал. Размер частиц легкоплавкого компонента определяет объем жидкой фазы в реакционной ячейке и скорость капиллярного растекания в матрице частиц тугоплавкого

компонента. Результаты трехмерного моделирования влияния термокапиллярного течения расплава на спиновые режимы горения безгазовых систем представлены в [7, 8].

2. Математическая модель

В настоящей работе рассматривается модель горения бинарной смеси, один из компонентов которой легкоплавкий металл. В рамках механики многофазных сред исходная смесь представляется тремя взаимопроникающими континуумами – тугоплавким реагентом (A), легкоплавким реагентом (B) и порами. Согласно представлениям о взаимопроникающих континуумах каждая из фаз занимает весь объем и в любой точке среды определены скорость, плотность, температура и другие фазовые характеристики. Простейшая схема реакции синтеза имеет вид



где st_1 и st_2 – стехиометрические коэффициенты, определяющие содержание компонентов (A) и (B) в продукте (P). В этом случае массовая концентрация легкоплавкого компонента (B) в продукте будет равна $v = st_1a_1/(st_1a_1 + st_2a_2)$, а массовая концентрация (A) в (P) – $(1 - v)$. Здесь a_1, a_2 – атомные массы веществ (A) и (B), соответственно.

Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде с учетом конвективного течения расплава металла описывается следующим уравнением теплопроводности:

$$\begin{aligned} \rho(1 - m_3) \left[c + m_2 L \delta(T - T_L) \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \mu_2 \rho v_2 \left[c + m_2 L \delta(T - T_L) \right] \frac{\partial T}{\partial x} = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(m_3) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(1 - m_{30}) \left[Q + v L e(T - T_L) \right] J. \end{aligned} \quad (1)$$

В (1) введены следующие обозначения: t – время; T – температура; ρ, c – плотность и теплоемкость смеси; m_{30}, m_3 – исходная и текущая пористость образца; $\lambda = \lambda_0(1 - m_3)^n$ – зависимость, устанавливающая влияние пористости на кондуктивный перенос тепла, применяемая для расчета теплообмена в дисперсных средах; n – показатель степени; T_L, L – температура и теплота плавления; m_{10}, m_1, m_{20}, m_2 – начальные и текущие относительные массы реагентов (A) и (B), определенные в виде отношения их массы к массе исходной смеси; μ_2 – объемная доля компонента В; v_2 – скорость движения расплава; Q – тепловой эффект реакции синтеза; $\delta(T - T_L)$ – дельта-функция; $e(T - T_L)$ – единичная функция Хэвисайда; x – пространственная координата. Введен коэффициент избытка плавящегося компонента (B) с целью изучения горения смесей нестехиометрического состава:

$$\alpha = (1 - v) m_{20} / v m_{10}.$$

Рассматривается реакция второго порядка, соответственно, скорость химического превращения пропорциональна массовым концентрациям реагентов:

$$J = m_1 m_2 k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где R – универсальная газовая постоянная, E – энергия активации химической реакции.

Плотности реагентов, смеси и продукта предполагаются равными и независимыми от температуры. Тогда выражением для текущей пористости имеет вид

$$m_3 = 1 - (1 - m_{30}) \left(m_1 + m_2 + \frac{m_{10} - m_1}{1 - \nu} \right) \quad (2)$$

Уравнения сохранения массы неподвижного (A) и подвижного (B) компонентов смеси в точке x , с учетом расхода компонентов в результате образования продукта (массовой скорости реакции), запишутся в виде

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = -(1 - \nu) J. \quad (3)$$

$$\frac{\partial m_2}{\partial t} + \frac{\partial (\nu_2 m_2)}{\partial x} = -\nu J. \quad (4)$$

Уравнение движения расплава под действием термокапиллярных сил представим следующим образом [6]:

$$\nu_2 = \frac{d_c}{2\mu(T)} \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dx}$$

Здесь d_c – радиус капилляра, σ – натяжение, $\mu = \mu_0 \exp(E_\mu/RT)$ – вязкость расплава, μ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_μ – энергия активации вязкого течения расплава. Поверхностное натяжение согласно [9] оценим из соотношения $\sigma = \sigma_0 - K(T - T_0)$, где σ_0 – поверхностное натяжение при начальной температуре T_0 , K – эмпирическая константа. При записи задачи (1)–(4) в безразмерных переменных возникает параметр:

$$\omega = \frac{c\rho d_c KRT^{*2}}{(2\lambda_0\mu(T^*)E)},$$

характеризующий отношение конвективного потока течения расплава к кондуктивному теплопереносу. Параметр ω здесь является аналогом критерия Пекле для термокапиллярного течения расплава в пористой среде, $T^* = T_0 + Q/c$ – характерная температура процесса.

При записи скорости течения жидкой фазы ν_2 использовано известное решение задачи о заполнении жидкостью цилиндрического капилляра [9]. Массоперенос в цилиндрических капиллярных трубках радиуса d_c рассматривается при этом как простейшая модель реальной пористой среды. Скорость течения ν_2 зависит от характерного диаметра канала (принимается равным характерному размеру частиц тугоплавкого компонента (A)), вязкости расплава и градиента температуры. Конвективный поток тепла кроме скорости течения зависит от объемной концентрации расплава μ_2 легкоплавкого компонента (B). Таким образом, скорость течения непосредственно от пористости не зависит.

Решение задачи (1)–(4) с соответствующими краевыми условиями, приведенной к безразмерному виду, получено конечно-разностным методом с использованием неявной схемы и аппроксимацией конвективного члена разностями против потока с постоянными шагами по координате и времени. Для решения разностного аналога уравнения (1) использовался метод прогонки в комбинации с итерационным процессом. При численном решении уравнения (1) применялась процедура сглаживания дельта-функции.

Выбор шагов интегрирования по пространству и времени обеспечивал устойчивость численных расчетов для выбранного диапазона значений параметров задачи. Верификация результатов численного решения включала в себя тестирование выбранного метода на решении классической задачи безгазового горения и проверку на сеточную сходимость.

Скорость горения в численных расчетах определяли по перемещению точек фронта горения с температурой равной температуре плавления T_L со вторым порядком аппроксимации.

3. Результаты

Уравнения (1), (3), (4) являются нелинейными: аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры, конвективный перенос тепла с квадратичной зависимостью от градиента температуры – главная особенность термокапиллярного течения. Функции вязкости расплава и эффективной теплоемкости также нелинейно зависят от температуры. Направление течения расплава в одномерной постановке противоположно градиенту температуры. Для нестационарных режимов горения в момент «вспышки» профиль температуры имеет максимум. Поэтому возможно разнонаправленное течение расплава от точки максимума. Длина этого участка течения ограничена областью твердофазных продуктов горения для смеси компонентов стехиометрического состава. В случае избыточного содержания легкоплавкого компонента в волне горения зона течения расплава ограничена выполнением условия $dT/dx = 0$. Для стационарных режимов течение расплава всегда совпадает по направлению с распространением волны горения. Для нестационарных режимов возможно течение расплава в сторону продуктов реакции при наличии расплава на момент «вспышки». В этом случае формируется неоднородная макроструктура продуктов синтеза рис.1, где огибающая соответствует конечной пористости продуктов синтеза.

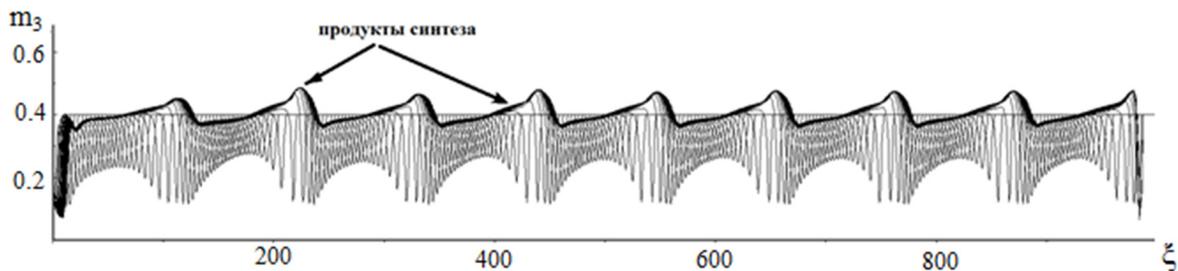


Рис.1. Распределение пористости в нестационарном режиме горения (избыток компонента (B), $m_{30} = 0.4$).

Термокапиллярное течение расплава приводит к локальному периодическому перераспределению компонентов в волне нестационарного горения отличному от исходного распределения компонентов в образце. Подобное «расслоение» образца при распространении волны горения может быть также вызвано развитием неустойчивости под действием примесных газов в результате их нагрева в зоне реакции [10]. На рис.1 пространственную координату определяет параметр:

$$\xi = x \left(\frac{c\rho k_0}{\lambda_0 \exp(E/RT^*)} \right)^{1/2},$$

записанный в безразмерном виде.

Основной целью решения задачи являлся расчет скорости горения бинарной смеси (A) + (B), как основной интегральной характеристики высокотемпературного синтеза. Графики зависимости скорости горения от коэффициента избытка α плавящегося компонента (B) имеют немонотонный вид. Однако максимум скорости горения смещается в сторону смесей с избытком B, как результат влияния термокапиллярной конвекции на перенос тепла в волне горения. Скорость горения U (безразмерный вид) стехиометрической смеси ($\alpha = 1$)

меньше, чем у нестехиометрической смеси с избытком плавящегося компонента $\alpha \geq 1.1$ (Рис.2).

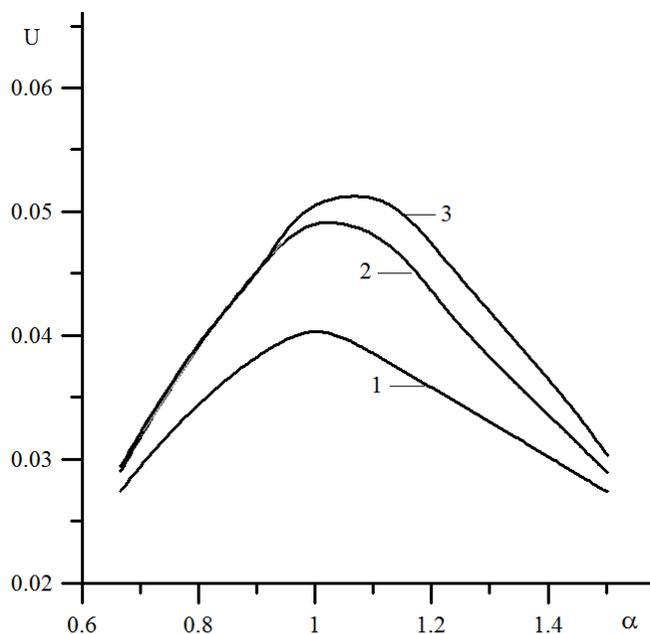


Рис.2. Скорость горения в зависимости от избытка компонента B : 1 – $\omega = 0$; 2 – $\omega = 0.6$; 3 – $\omega = 0.8$.

Эффект проявляется только при относительно высокой скорости термокапиллярного течения расплава $\omega \sim 1$. Тем не менее, рассчитываемая температура горения стехиометрической смеси оказывалась всегда выше температуры горения смеси нестехиометрического состава и практически не зависела от скорости конвективного течения. Подобные «аномальные» зависимости скорости горения от размера частиц алюминия и титана получены экспериментально для систем $Ni+31.5\%Al$ и $(FeO+20\%Al)+mAl_2O_3$ в [5] и смеси $Ti+37\%Si$ в [4]. Авторы объясняют рост скорости горения в 2–3 раза резким увеличением скорости массопереноса в реакционной волне.

4. Выводы

Расчетные зависимости скорости горения от начальной пористости для смесей с избытком легкоплавкого компонента и для смеси стехиометрического состава имеют максимум. Заполнение расплавом пор приводит к локальному увеличению теплопроводности и увеличению градиента температуры в волне горения. Последнее приводит к росту скорости термокапиллярного течения. При избытке тугоплавкого компонента горение проходит преимущественно в кондуктивном режиме и скорость горения уменьшается с ростом начальной пористости. В экспериментах для рассматриваемых безгазовых систем вид зависимости скорости горения от относительной плотности шихты $1-m_{30}$ определяется размером частиц легкоплавкого компонента. Так в [2] для системы $Ti+2B$ в зависимости от размера частиц титана получены убывающие, возрастающие и немонотонные зависимости скорости горения от исходной относительной плотности смеси. Например, для крупных частиц титана с диаметром больше 1 мм скорость горения с увеличением пористости или с уменьшением относительной плотности образца монотонно возрастала, что авторы объяснили переходом в конвективный режим горения. Сопоставление известных данных [11] показывает, что укрупнение компонентов смеси $Ti-B$ ведет к смещению максимума зависимости $U(\%B)$ в

сторону меньших концентраций бора. Наблюдаемое смещение можно объяснить эффектом термокапиллярного течения расплава в волне горения.

5. References

- [1] Shkiro V.M., Borovinskya I. P., *Comb., Expl. and Shock Waves*, **12**(6), 826, 1976; doi: 10.1007/BF00740761
- [2] Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Merzhanov A.G., *Comb., Expl. and Shock Waves*, **17**(6), 591, 1981; doi: 10.1007/BF00784246
- [3] Kirdyashkin A.I., Lepakova O.K., Maksimov Yu.M., Pak A.T., *Comb., Expl. and Shock Waves*, **25**(6), 718, 1989; doi: 10.1007/BF00758738
- [4] Maksimov Yu.M., Kirdyashkin A.I., Ziatdinov M.Kh., Kitler V.D., *Comb., Expl. and Shock Waves*, **36**(4), 462, 2000; doi: 10.1007/BF02699476
- [5] Kirdyashkin A.I., Kitler V.D., Salamatov V.G, Yusupov R.A., Maksimov Yu.M., *Comb., Expl. and Shock Waves*, **43**(6), 645, 2007; doi: 10.1007/s10573-007-0087-1
- [6] Prokofiev V.G., Smolyakov V.K., *Comb., Expl. and Shock Waves*, **55**(1), 89, 2019; doi: 10.1134/S0010508219010106
- [7] Prokofiev V.G., Smolyakov V.K., *Comb., Expl. and Shock Waves*, **54**(1), 24, 2018; doi: 10.1134/S0010508218010057
- [8] Prokofiev V.G., Smolyakov V.K., *JEPTEP*, **92**(3), 682, 2019; doi: 10.1007/s10891-019-01977-9
- [9] Попель С.И., *Поверхностные явления в расплавах*. (Москва: Металлургия, 1994).
- [10] Prokofiev V.G., Smolyakov V.K., *Comb., Expl. and Shock Waves*, **39**(2), 167, 2003; doi: 10.1023/A:1022961016702
- [11] Azatyan T.S., Malt'sev V.M., Merzhanov A.G., Seleznev V.A., *Comb., Expl. and Shock Waves*, **16**(2), 163, 1980; doi: 10.1007/BF00740195