

О МОДЕЛИРОВАНИИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ

А. В. Димаки, Е. В. Шилько, С. Г. Псахье

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, dav@ispms.tsc.ru

Описан подход к моделированию экзотермических химических реакций, основанный на концепции клеточных автоматов. Для анализа адекватности подхода приведены результаты моделирования процесса распространения фронта реакции при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в системе Ni–Al. Показано хорошее согласие между модельными и экспериментальными зависимостями скорости движения фронта и максимальной температуры горения от температуры начального прогрева порошковой смеси. Сделан вывод о необходимости явного учета кинетики реакции, в частности растекания жидкой фазы, для корректного описания влияния пористости на протекание экзотермической реакции.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фронт экзотермической реакции, метод клеточных автоматов, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует ряд технологий, в основе которых лежат экзотермические химические реакции в конденсированных средах. К ним, в частности, относятся методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), создание спеченных многокомпонентных материалов и др. Полученные таким образом материалы находят широкое применение в электротехнике, радиоэлектронике, полупроводниковой промышленности, медицине и ряде других отраслей науки и техники [1, 2].

Характерной особенностью экзотермических химических реакций является тот факт, что состав и свойства конечного продукта в значительной степени зависят от условий протекания реакции, в частности от массового соотношения исходных компонентов, начальной температуры, пористости, наличия примесей, оксидных пленок и т. д. Значительное влияние на протекание реакции оказывает также метод инициирования самоподдерживающегося процесса [3–6]. Большое значение имеет информация о скоростях реакции и характерных температурах. Таким образом, для получения

качественного конечного продукта необходимо знать, как тот или иной фактор влияет на протекание реакции и распространение фронта реакции.

В связи с этим проблема компьютерного моделирования подобных реакций весьма актуальна, поскольку дает возможность предсказывать течение экзотермической химической реакции, а также получать оценки параметров процесса, таких как скорость фронта реакции, температура во фронте и т. д. Кроме того, замена множества реальных экспериментов численными расчетами позволяет сэкономить дорогостоящие реагенты и сократить время, затрачиваемое на проведение исследований [7].

Всю совокупность методов компьютерного моделирования можно условно разделить на две основные группы. К первой относятся методы, рассматривающие моделируемый объект как сплошную среду. Решение задачи в этом случае представляется, как правило, в виде решения дифференциальных уравнений. Ко второй группе относятся методы, моделирующие объект в виде совокупности взаимодействующих между собой дискретных элементов. При таком подходе решение представляет собой пространственно-временное распределение параметров элементов среды.

В настоящее время одним из наиболее перспективных дискретных методов является метод классических клеточных автоматов [8–11]. Данный метод достаточно просто может быть использован при моделировании экзотермиче-

Работа выполнена при поддержке фонда Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ («Научная школа академика В. Е. Панина», № НШ-2324.2003.1), фонда Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (№ МК-2573.2003.05), а также фонда Министерства образования РФ и CRDF в рамках программы BHRE (проект № 016-02).

ских химических реакций. При этом моделируемая среда рассматривается как ансамбль взаимодействующих элементов конечного размера. Метод позволяет описывать различные природные процессы на основе общности основополагающих динамических характеристик сложных систем, таких как развитие и саморегуляция [8].

Впервые идея метода клеточных автоматов была предложена фон Нейманом и Цусе в 1940-х годах, который рассматривался ими как универсальный метод решения широкого спектра задач во многих сферах деятельности человека, таких как физика, математика, биология, социология, экономика и т. д. [9, 10]. По сравнению с аналитическими методами получения оценок параметров экзотермической реакции [12–14] численное моделирование на основе подхода клеточных автоматов позволяет явно учитывать такие факторы, как наличие пор в моделируемой области и неоднородность пространственного распределения свойств среды, а также явно описывать размеры и форму моделируемого образца. К отличительным особенностям клеточно-автоматных моделей относятся:

- дискретные координаты,
- дискретное время,
- дискретные состояния автоматов,
- наличие набора правил переключения автоматов из состояния в состояние.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ

В настоящей работе метод клеточных автоматов применен для описания процесса протекания экзотермической химической реакции в гетерогенной конденсированной среде. Моделируемая среда представлена в виде плоского слоя клеточных автоматов. Полагаем, что в направлении, перпендикулярном плоскости модели, моделируемая область является бесконечно протяженной, т. е. содержит бесконечное количество одинаковых слоев клеточных автоматов. Клеточные автоматы могут находиться в следующих состояниях.

1. «Исходный материал». Свойства ячейки соответствуют свойствам исходного материала.



Рис. 1. Схема изменения состояния ячеек

2. «Зона реакции». Свойства ячейки соответствуют свойствам исходного материала, причем в ячейке происходит выделение тепла за счет протекания реакции.
3. «Конечный продукт». Свойства ячейки соответствуют свойствам конечного продукта реакции.

Порядок переключения ячеек из состояния в состояние показан на рис. 1.

При моделировании теплопереноса принимались во внимание только механизмы, обусловленные теплопроводностью материала. Эффекты, связанные с массопереносом, явно не учитывались. При моделировании использовались параметры смеси, характеризующие накопление, выделение и передачу тепловой энергии, такие как теплоемкость, теплопроводность, удельная теплота плавления, а также ряд других, характеризующих моделируемый объект, в частности характерное время и экзотермический эффект реакции. Таким образом, теплофизические свойства автомата можно описать некоторым вектором:

$$Z = \{c, \lambda, r, d, \rho, q_{melt}\},$$

где c — удельная теплоемкость, λ — теплопроводность, r — тепловой эффект реакции, d — размер автомата (полагаем автомат кубической формы), ρ — плотность, q_{melt} — удельная теплота плавления. При этом текущее состояние клеточного автомата определяется вектором динамических параметров:

$$X = \{T, \xi, t_f\},$$

где T — абсолютная температура автомата, ξ — массовая доля продукта реакции в автомате, t_f — время, оставшееся до конца реакции.

В основе использованной в настоящей работе модели лежат следующие основные предположения.

1. Клеточный автомат рассматривается как некоторая ячейка с однородно распределенными свойствами и параметрами, т. е. в пределах одного автомата все параметры смеси полагаются постоянными.
2. Автомат переходит в новое состояние скачкообразно, т. е. при достижении некоторой критической температуры химическая реакция начинается одновременно во всем объеме автомата.

В рамках приведенных выше приближений течение экзотермической химической реакции определяется начальными и граничными условиями. К начальным условиям относятся геометрическая конфигурация моделируемой области, начальная температура среды, наличие и расположение очагов реакции. Под граничными условиями понимается тип границ моделируемой области, в настоящей работе использовались замкнутые и открытые границы. Под замкнутыми границами понимаются такие границы моделируемой области, через которые не происходит перенос тепла. Открытые границы характеризуются постоянной температурой, равной начальной температуре моделируемой области, при этом все теплофизические параметры границы соответствуют параметрам исходного материала.

Модель процесса экзотермической реакции определяется видом функции тепловыделения $f(t)$ и значениями ее параметров. Функция тепловыделения, представляющая собой зависимость выделяемой мощности от времени протекания реакции в ячейке, подчиняется следующему условию:

$$\int_0^{t_k} f(t) dt = m_i r \eta, \quad (1)$$

где t_k — время протекания реакции в ячейке, m_i — масса реагирующего вещества в i -й ячейке, r — экзотермический эффект реакции, η — глубина превращения исходных веществ в конечный продукт. В данной модели полагали $\eta = 0,99$. Функция тепловыделения в предложенной модели имела следующий вид:

$$f(t) = a \exp(-bt),$$

причем коэффициенты a и b равны и определяются таким образом, чтобы выполнялось условие (1). В настоящей работе

$$a = b = -\frac{\ln(1 - \eta)}{t_k}.$$

Рассмотрим пару клеточных автоматов (i, j) на временном шаге n . Количество теплоты для i -го автомата выражается как

$$Q_i^n = c\rho T_i^n.$$

Количество теплоты, внесенное в i -й автомат от j -го за счет теплопроводности, определяется соотношением

$$\Delta Q_{ij}^{trans} = \frac{1}{2} d\Delta t (T_c - T_i) \lambda_i,$$

где

$$T_c = \frac{\lambda_i T_i + \lambda_j T_j}{\lambda_i + \lambda_j}.$$

Количество теплоты, выделяющейся при протекании реакции в i -м автомате, равно

$$\Delta Q_i^r = f(t) \Delta t.$$

Следовательно, суммарное количество теплоты, внесенное в i -й автомат от всех соседей, вычисляется по формуле

$$\Delta Q_i = \sum_{k=1}^m \Delta Q_{ik}^{trans} + \Delta Q_i^r. \quad (2)$$

Таким образом, изменение температуры в i -м автомате равно

$$\Delta T_i^{n+1} = \frac{\sum_{k=1}^m \Delta Q_{ik}^{trans} + \Delta Q_i^r}{c_i \rho_i},$$

а температура i -го автомата на $(n + 1)$ -м шаге —

$$T_i^{n+1} = T_i^n + \Delta T_i^{n+1}.$$

Описанная выше методика расчета изменения температуры представляет собой вариант метода конечных объемов, в котором учитывается температура на границах, разделяющих ячейки с разными значениями теплопроводности.

Следует отметить, что при протекании процессов СВС может происходить плавление реагентов, а в некоторых случаях и продукта реакции. Таким образом, для корректного описания данного процесса необходимо явно учитывать наличие фазовых переходов. Например, при синтезе NiAl наблюдается плавление как исходных веществ, так и продукта

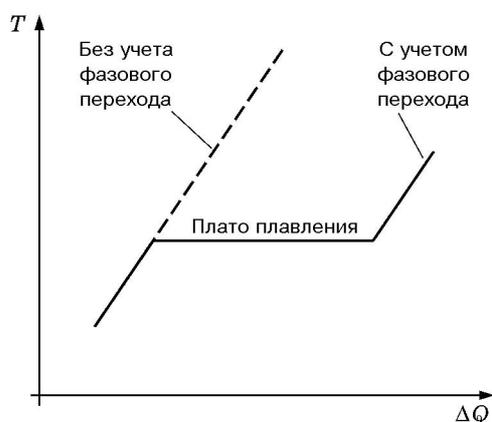


Рис. 2. Зависимость температуры клеточного автомата от подведенного тепла

реакции [15]. В связи с этим в данной модели введен эффективный учет плавления продукта реакции. Количество теплоты, необходимое для того, чтобы расплавить ассоциирующийся с автоматом продукт реакции, равно

$$\Delta Q_{melt}^{n+1} = \rho q_{melt} k_{melt} \xi^{n+1},$$

где ξ^{n+1} — массовая доля продукта реакции на шаге $n + 1$; $k_{melt} > 1$ — модельный коэффициент, повышающий удельную теплоту плавления продукта экзотермической реакции. Варьируя k_{melt} , можно добиться хорошего согласия между расчетной и экспериментальной зависимостями максимальной температуры во фронте реакции от начальной температуры смеси.

Если температура автомата T_i^{n+1} становится равной или превышает температуру плавления продукта, то она определяется из следующего условия:

$$T_i^{n+1} = \begin{cases} T_{melt}, & \Delta Q_i^{n+1} \leq \Delta Q_{melt}^{n+1}, \\ \frac{\sum_{k=1}^m \Delta Q_{ik}^{trans} + \Delta Q_i^r - \Delta Q_{melt}^{n+1}}{c_i \rho_i}, & \Delta Q_i^{n+1} > \Delta Q_{melt}^{n+1}. \end{cases}$$

Аналогично, если температура опускается ниже температуры плавления продукта, вычисляется доля теплоты, выделившейся при кристаллизации, и в значение температуры автомата вводится поправка. Эффективный учет фазового перехода позволяет сформировать «плато плавления» на зависимости температуры клеточного автомата от подведенной теплоты (рис. 2). Необходимо отметить, что при уменьшении температуры ниже критической, когда

ячейка переходит из состояния «Зона реакции» в состояние «Исходный материал», время до конца реакции в данной ячейке остается неизменным. В противном случае мог бы возникнуть «искусственный» эффект, при котором полная теплота реакции в модели становится больше истинной.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На основе построенной модели проведено компьютерное моделирование реакции СВС для порошковой смеси Ni — 31,5 % Al, что соответствует стехиометрии интерметаллида NiAl. Характерной особенностью данной реакции является то, что температура во фронте данной реакции выше температуры плавления как исходных реагентов, так и конечного продукта [15]. Это позволяет исключить из рассмотрения влияние сложных механизмов тепло- и массопереноса в многофазной среде, что существенно упрощает модель.

При построении модели пористость исходной смеси γ учитывалась неявно путем введения поправочных коэффициентов для параметров модели. При этом учитывался тот факт, что фронтальный режим протекания реакции синтеза NiAl возможен только в некотором интервале значений пористости ($\gamma = \gamma_{min}, \gamma = \gamma_{max}$) [15].

Пусть заданы параметры «идеальной» беспористой смеси:

$$Z_0 = \{c_0, \lambda_0, r_0, d_0, \rho_0, q_{m0}\}.$$

Зависимости теплофизических характеристик клеточного автомата от пористости введены следующим образом. В рамках предположения о линейной связи между скоростью теплопереноса и суммарной площадью контакта частиц выражение для теплопроводности можно представить в виде

$$\lambda = \lambda_0(1 - \gamma/\gamma_{max}).$$

Очевидно, что плотность порошковой смеси зависит от пористости следующим образом:

$$\rho = \rho_0 \gamma.$$

Как известно, уменьшение пористости ухудшает условия растекания расплавленных реагентов и продукта реакции. В результате увеличивается характерное время реакции. В то же время с увеличением пористости уменьшается

Таблица 1
Использованные параметры модели

Параметр	Значение
Размер ячейки, м	$2 \cdot 10^{-4}$
Временной шаг, с	$1 \cdot 10^{-5}$
Количество ячеек по осям X и Y	200 на 80
Температура инициирования реакции, К	900
Плотность, кг/м ³	6 863
Начальная пористость, %	40
Время протекания реакции, с	$7,8 \cdot 10^{-5}$
Удельное тепловыделение реакции, Дж/кг	$1,378 \cdot 10^6$
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	580,06
Удельная теплота плавления, Дж/кг	$467,26 \cdot 10^3$
Теплопроводность, Дж/(м·с·К)	115,83
Тип граничных условий	Открытые
Модельный коэффициент, k_{melt}	1,15
Характерное время реакции, t_{k0} , с	$9,4 \cdot 10^{-5}$
Минимальная пористость, γ_{min} , %	15
Максимальная пористость, γ_{max} , %	45

количество контактов между частицами разных сортов, что приводит к замедлению распространения реакции в объеме. На основании вышеизложенного в данной модели предлагается следующее выражение для зависимости характерного времени реакции от пористости:

$$t_k = \frac{t_{k0}}{(\gamma/\gamma_{min} - 1)(1 - \gamma/\gamma_{max})},$$

где t_{k0} — модельный параметр, связанный с характерным временем протекания реакции.

В рассматриваемом случае теплофизические параметры реагирующего вещества соответствуют смеси порошков никеля и алюминия в массовом соотношении 68,5 % Ni — 31,5 % Al. При протекании реакции в данной смеси происходит формирование соединения NiAl с выделением теплоты. Параметры модели для данного расчета приведены в табл. 1. Для инициирования самоподдерживающегося процесса на одной из свободных поверхностей образца формировался очаг реакции.

Как показало исследование разработанной модели, тип граничных условий существенно влияет на протекание реакции. В случае, когда используются закрытые граничные усло-

вия, формируется плоский фронт реакции, скорость движения которого не зависит от ширины образца. Наличие открытых граничных условий приводит к искривлению фронта реакции за счет дополнительного оттока теплоты через границы образца. При этом если образец достаточно широк, граничные условия оказывают существенное влияние лишь на края фронта, средняя же часть фронта ведет себя аналогично фронту реакции при использовании закрытых граничных условий. В противном случае (узкий образец) происходит искривление фронта реакции по всей ширине образца. При этом наблюдается снижение скорости движения фронта.

Модельная и экспериментальная зависимости скорости фронта реакции от начальной температуры показаны на рис. 3. В табл. 2 приведены точные значения скоростей фронта реакции, полученные в эксперименте и в результате моделирования. Как видно из рис. 3, модельная и экспериментальная зависимости скорости движения фронта реакции от начальной температуры достаточно хорошо согласуются.

Важной характеристикой, существенно

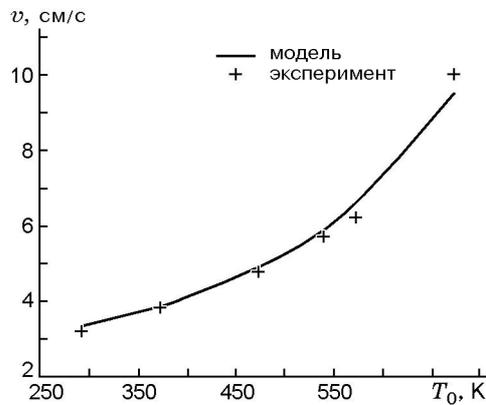


Рис. 3. Зависимость скорости движения фронта реакции от начальной температуры прогрева реагирующей смеси (Ni — 31,5 % Al, $\gamma = 40\%$)

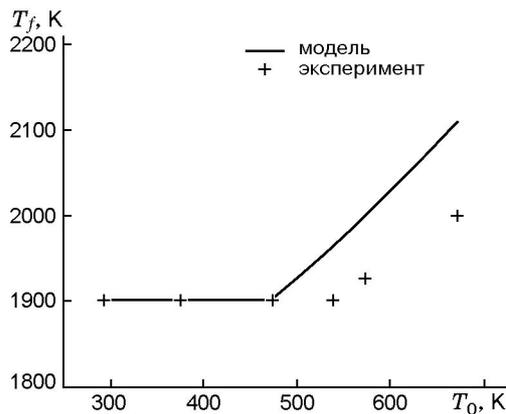


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры во фронте реакции от начальной температуры прогрева реагирующей смеси (Ni — 31,5 % Al, $\gamma = 40\%$)

влияющей на протекание реакции, является температура во фронте реакции. Модельные и экспериментальные зависимости максимальной температуры во фронте реакции от начальной температуры смеси представлены на рис. 4. В табл. 3 приведены точные значения максимальной температуры во фронте реакции, полученные в эксперименте и в результате моделирования. Как видно из рис. 4, между экспериментальной и расчетной зависимостями имеется некоторое различие. При значениях начальной температуры прогрева ниже 473 К расчетная кривая расположена горизонтально, затем начинается рост, в то время как на экспериментальной зависимости рост начинается

Таблица 2
Зависимость скорости фронта реакции от начальной температуры прогрева реагирующей смеси (Ni — 31,5 % Al, $\gamma = 40\%$)

T_0, K	$v, \text{cm/s}$	
	расчет	эксперимент
293	3,3	3,2
373	3,8	3,8
473	4,8	4,8
540	5,8	5,7
573	6,5	6,2
673	9,5	10,0

Таблица 3
Зависимость максимальной температуры во фронте реакции от начальной температуры прогрева реагирующей смеси (Ni — 31,5 % Al, $\gamma = 40\%$)

T_0, K	T_f, K	
	расчет	эксперимент
293	1900	1900
373	1900	1900
473	1900	1900
540	1965	1900
573	2000	1925
673	2110	2000

при температуре выше 540 К. Это связано, по-видимому, с тем, что в модели отсутствует явный учет плавления никеля и алюминия.

Известно, что скорость и характер протекания экзотермической химической реакции в порошковых смесях существенно зависят от начальной пористости. Так, для смеси порошков Ni — 31,5 % Al реакция СВС протекает в стабильном режиме при значениях пористости 20 ÷ 50 %, причем скорость фронта при увеличении пористости сначала возрастает, а затем падает [15].

Необходимо отметить, что в рассматриваемом варианте модели вклад массопереноса за счет растекания жидкой фазы учитывается неявно. В связи с этим зависимость скорости движения фронта от начальной пористости не соответствует экспериментальной. Таким образом, для описания зависимости скорости движения фронта реакции от начальной пористос-

ти в уравнении (2) необходимо явно учесть перенос тепла за счет растекания жидкой фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена основанная на концепции клеточных автоматов модель численного описания распространения экзотермической реакции. Применение развитой модели для моделирования реакции СВС в порошковой смеси Ni — 31,5 % Al позволило получить результаты, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Расчетная зависимость скорости движения фронта реакции от начальной температуры практически совпадает с экспериментальной. Однако отсутствие в предложенной модели явного учета тепло- и массопереноса за счет растекания жидкой фазы не позволяет описывать детали протекания реакции. В частности, характер расчетной зависимости скорости движения фронта от начальной пористости смеси отличается от соответствующей экспериментальной зависимости. Необходимо также учитывать тот факт, что начальная пористость оказывает влияние на глубину протекания реакции.

В целом, разработанный метод моделирования экзотермических химических реакций представляется перспективным, прежде всего, для анализа технологических режимов. В частности, преимуществом данного метода является возможность изучать процесс распространения реакции в динамике, а также рассчитывать изменение поля температур в образце. Необходимо отметить относительно небольшое время расчета, а также возможность достаточно простого задания структуры и формы моделируемых образцов. Область применения метода включает в себя моделирование реакций СВС, безгазового горения порошковых смесей различной химической природы и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: ИСМАН, 2000.
2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Под ред. А. Е. Сычева. Черноголовка: «Территория», 2001.
3. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion // Mater. Sci. Rep. 1989. V. 3, N 78. P. 277–365.
4. Merzhanov A. G. Solid flames: Discoveries, concepts and horizons of cognition // Combust. Sci. Technol. 1994. V. 91, N 4–6. P. 307–336.
5. Varma A., Lebrat J.-P. Combustion synthesis of advanced materials // Chem. Eng. Sci. 1992. V. 47, N 9–11. P. 2179–2194.
6. Dunbar E., Thandhani N. N., Graham R. A. High-pressure shock activation and mixing of nickel-aluminium powder mixtures // J. Mater. Sci. 1993. N 28. P. 2903–2914.
7. Астапчик С. А., Мержанов А. Г., Подвойский Е. П. и др. Стохастическая модель безгазового горения // Докл. АН. 1991. Т. 318, № 3. С. 609–614.
8. Лоскутов А. Ю., Михайлов А. С. Введение в синергетику: Учеб. руководство. М.: Наука, 1990.
9. Фон Нейман Дж. Теория самовоспроизводящихся автоматов. М.: Мир, 1971.
10. Тоффоли Т., Марголюс Н. Машины клеточных автоматов. М.: Мир, 1985.
11. Wolfram S. Theory and Application of Cellular automata. Singapur: World Sci., 1986.
12. Sekhar J. A., Lakshmikantha M. Analytical modeling of the propagation of a thermal reaction front in condensed systems // J. Amer. Ceram. Soc. 1994. V. 77, N 1. P. 202–210.
13. Псахье С. Г., Шилько Е. В., Негрескул С. И. Об описании движения фронта экзотермической реакции в порошковой среде // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20, вып. 2. С. 35–39.
14. Псахье С. Г., Шилько Е. В., Негрескул С. И. Закономерности движения фронта экзотермической реакции в порошковой среде // Порошковая металлургия. 1995. № 5/6. С. 70–74.
15. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989.

Поступила в редакцию 2/III 2004 г.