

**ОБ АНИЗОТРОПИИ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ
ЗА ФРОНТОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

УДК 536.46

К. Г. Шкадинский, А. Н. Фирсов

Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черноголовка

В рамках математической модели изучается процесс структурообразования в конденсированных продуктах высокотемпературного синтеза. Анализируется механизм образования анизотропных свойств продуктов, определяемых направлением распространения фронта. Исследования проведены для стационарного и динамических режимов распространения фронта.

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с традиционными характеристиками структуры фронта в технологическом горении важную роль играют физико-химические свойства получаемых продуктов. Кроме зоны прогрева и зоны реакции, ответственной за распространение фронта, исследуются также процессы последующих структурных преобразований, существенно влияющих на окончательные свойства продуктов.

Обычно за фронтом получают макрогетерогенные и макроизотропные продукты синтеза. Анизотропные свойства эти материалы приобретают за счет внешних воздействий (электромагнитное поле, давление и др.). Однако авторы работы [1] экспериментально показали, что ряд поликристаллических материалов и высокотемпературная сверхпроводящая керамика, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2], обладают анизотропными свойствами и без внешних воздействий. В направлении распространения фронта горения была обнаружена анизотропия диэлектрической проницаемости, удельного сопротивления, механической прочности. Кроме того, оказалось, что формирующиеся поликристаллические ферриты проявляют свойства, характерные для постоянных магнитов. Важно отметить, что характеристики анизотропии обусловлены режимами и условиями синтеза, которыми можно управлять. Естественно, этот факт открывает перед технологией СВС как новые возможности, так и некоторые ограничения.

С позиции теории фронтальных процессов в химически активных средах вполне естественно появление в этих средах макроанизотропии, диссипативных структур. Так, в работах [3–5] даны примеры макроанизотропии характеристик продуктов, которая обусловлена неустойчивостью распространения плоского фронта горения и появлением микрон неоднородной физико-химической структуры продуктов. Явление теплодиффузионной неустойчивости оказалось настолько интересным само по себе, что экспериментально наблюдаемый факт макроанизотропии получаемых продуктов остался без внимания. Уже тогда в режиме пульсирующего горения получался продукт с периодическими характери-

стиками в направлении распространения фронта, т. е. макроанизотропный. Ниже приведены результаты исследования модели, количественно описывающей процесс формирования макроанизотропных свойств продуктов для случая постоянной скорости перемещения фронта СВС.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Представленная ниже модель состоит из двух известных в научной литературе блоков: безгазового горения [6] и «конкурентного роста частиц» [7]. Первый описывает процесс СВС, игнорируя последующие процессы в продуктах. Второй блок, наоборот, описывает одну из возможностей формирования структуры продуктов и в данной постановке не влияет на скорость распространения волны синтеза. В модели зона реакции исходного конденсированного состава не только обеспечивает тепловыделение, необходимое для распространения фронта, но и формирует промежуточные химические реагенты, которые потребляются при росте частиц в зоне структурообразования. В исходном составе пренебрежем диффузионными процессами, однако учтем их для промежуточных реагентов, находящихся в жидкой либо газообразной фазе. Предполагается, что коэффициент диффузии является ступенчатой функцией температуры. Скорость роста частиц определяется как температурой, так и радиусом кривизны поверхности частиц.

Исходная система уравнений имеет вид

$$c_k \rho_k \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda_k \operatorname{grad} T) + \rho_k Q \frac{\partial \eta}{\partial t} - \alpha(T - T_0), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = (1 - \eta) k_0 \exp(-E/R_1 T), \quad (2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}(D(T) \operatorname{grad} C) - 4\pi R^2 n \frac{\partial R}{\partial t} + N \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = K(T)(C - C^{eq}). \quad (4)$$

Здесь T — температура, η — глубина превращения исходного конденсированного реагента, C — концентрация промежуточного продукта, C^{eq} — равновесная концентрация, R — характерный размер частиц, c_k — теплоемкость, ρ_k — плотность, λ_k — теплопроводность, Q — тепловой эффект, α — коэффициент теплообмена с окружающей средой, T_0 — температура окружающей среды, k_0 — предэкспонент, E — энергия активации, R_1 — газовая постоянная, $D(T)$ — коэффициент диффузии, N , n — параметры, $K(T)$ — параметр скорости роста частиц, t — время, x — пространственная координата.

Предполагаем, что равновесная концентрация зависит от температуры и радиуса частиц согласно [7]:

$$C^{eq}(R, T) = C_\infty^{eq} \left(1 + \frac{\gamma_\infty R^2}{R_c^3 + R^3} \right). \quad (5)$$

Здесь $G = 2\gamma_\infty/\rho_k \nu R_1$, R_c — критический радиус, γ_∞ — поверхностное натяжение, ν — коэффициент, C_∞^{eq} — типичная равновесная концентрация.

Коэффициенты диффузии $D(T)$ и скорости роста $K(T)$ считаем кусочно-постоянными:

$$\begin{aligned} T < T_*: & K(T) = 0, \quad D(T) = 0; \\ T > T_*: & K(T) = K_1, \quad D(T) = D_1. \end{aligned}$$

Такая смена значений коэффициентов при изменении температуры может быть обусловлена фазовым состоянием реагентов.

Эволюцию структурообразования будем изучать, рассматривая распространение волны горения в полупространстве при иницировании ее с поверхности накаливаемой стенкой в течение времени t_{imp} .

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} t = 0, x > 0: & T = T_0, \quad \eta = 0, \quad C = C_0, \quad R = R_0; \\ t > 0, x = 0: & T = T_b \text{ при } t < t_{imp} \left(\text{иначе } \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \right); \\ t > 0, x = \infty: & \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Введем следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned} \tau = t/t_* \quad \xi = x/x_*; \quad C = C^{eq}(1 + S); \quad \Psi = R/x_*; \quad \Theta = (T - T_b)/(R_1 T_b^2/E); \\ D(\Theta) = D(T)/D_*; \quad \alpha_1 = \alpha x_*^2/\lambda_k; \quad K(\Theta) = K(T)/(x_*/(t_* K_* C_\infty^{eq})); \\ t_* = \gamma/k_0 \exp(-E/R_1 T_b); \quad x_* = (\lambda_k t_*/(c_k \rho_k))^{0,5}; \quad D_* = \lambda_k/(c_k \rho_k); \\ \gamma = R_1 T_b^2/E(T_b - T_0); \quad \beta = R_1 T_b/E; \quad g = N/C_\infty^{eq}; \quad \mu = 4\pi x_*^3 n/C_\infty^{eq}; \quad T_b = T_0 + Q/c_k. \end{aligned}$$

Здесь S — концентрация промежуточного продукта.

Перепишем систему дифференциальных уравнений (1)–(4) в безразмерном виде в одномерной постановке:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \eta}{\partial \tau} - \alpha_1 (\Theta - \Theta_0), \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} &= \gamma(1 - \eta) \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \beta \Theta}\right), \\ \frac{\partial S}{\partial \tau} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(D(\Theta) \frac{\partial S}{\partial \xi} \right) - \mu \Psi^2 \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} + g \frac{\partial \eta}{\partial \tau}, \\ \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} &= \begin{cases} K(\Theta)(S - 2\Psi^2/(2\Psi^3 + \Psi_c^3)), & \text{если } \Theta > \Theta_*, \\ 0, & \text{если } \Theta < \Theta_*, \end{cases} \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} K(\Theta) &= \begin{cases} \hat{0}, & \text{если } \Theta < \Theta_*, \\ \hat{K}_{1*}, & \text{если } \Theta \geq \Theta_*, \end{cases} \quad D(\Theta) = \begin{cases} \hat{0}, & \text{если } \Theta < \Theta_*, \\ D_{1*}, & \text{если } \Theta \geq \Theta_*; \end{cases} \\ \tau = 0, \xi > 0: & \Theta = -1/\gamma, \quad \eta = \eta_0, \quad S = S_0, \quad \Psi = \Psi_0, \\ \tau > 0, \xi = 0: & \Theta = 0 \text{ при } \tau < \tau_{imp} \left(\text{иначе } \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial \xi} = 0 \right), \\ \tau > 0, \xi = \infty: & \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial \xi} = 0. \end{aligned}$$

Система численно решалась с применением неравномерной по пространству и времени разностной сетки, адаптирующей к особенностям решения.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Первые два уравнения описывают движение теплового фронта, поддерживаемого экзотермическим химическим превращением исходной среды в промежуточный продукт S . В данной модели зона прогрева, скорость фронта и скорость превращения исходных реагентов не зависят от дальнейших структурных преобразований, происходящих в продуктах горения S . Известно, что в определенной области параметров на плоскости (β, γ) существует невырожденный стационарный фронтальный режим превращения. Анализ устойчивости стационарной структуры волны горения показал [8], что в области малых β и γ фронт становится неустойчивым и возникают новые устойчивые динамические структуры — пульсирующий и спиновый режимы горения. Вне области устойчивости стационарных и периодических режимов обнаружены хаотические режимы. Влияние теплотерь на распространение фронта горения изучалось в [9]. Установлено, что существуют критические условия срыва горения. Причем до наступления срыва горения под влиянием теплотерь может возникнуть колебательная неустойчивость фронта горения.

Конкурентный характер механизма роста частиц описывает вторая половина модели. Для простоты будем рассматривать однородный по пространству процесс, при котором быстро формируется промежуточный реагент S и в квазистационарном режиме меняется размер частиц. В этом случае концентрация промежуточного химического реагента и размер связаны соотношениями

$$S + \frac{\mu\Psi^3}{3} = S_0 + \frac{\mu\Psi_0^3}{3} + a, \quad S = \frac{2\Psi^2}{2\Psi^3 + \Psi_c^3}.$$

Легко видеть, что здесь в определенном диапазоне изменения параметров имеется три решения, два из которых устойчивы и одно неустойчиво. В зависимости от условий реализуется тот или другой устойчивый режим. В пространственно-неоднородном случае из-за диффузии промежуточного реагента появляется возможность роста крупных частиц за счет мелких.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

Сначала рассмотрим динамику устойчивого фронтального экзотермического превращения с формированием гомогенного изотропного продукта. Процесс выхода на установившийся режим горения при зажигании накаливаемой поверхностью представлен на рис. 1. Наблюдается быстрое формирование стационарной волны, поскольку температура поверхности равна адиабатической температуре горения. Общая структура фронта состоит из зоны прогрева; относительно узкой по сравнению с ней зоны экзотермической реакции, которая поддерживает распространение тепловой волны и формирует промежуточный химический реагент, потребляемый при росте частиц; зоны структурообразования продуктов. Последняя имеет свои характерные размеры, определяемые характерным временем роста частиц и превращения промежуточного реагента. В данном случае процесс стремится к равновесному состоянию между увеличивающимися в размере частицами и уменьшающейся концентрацией реагента. Возможен и противоположный случай, когда равновесие устанавливается за счет уменьшения размера исходных частиц (например, они были введены в исходный состав в качестве разбавителя) и увеличения массы реагента S .

Для других значений параметров даже при постоянной скорости движения фронта

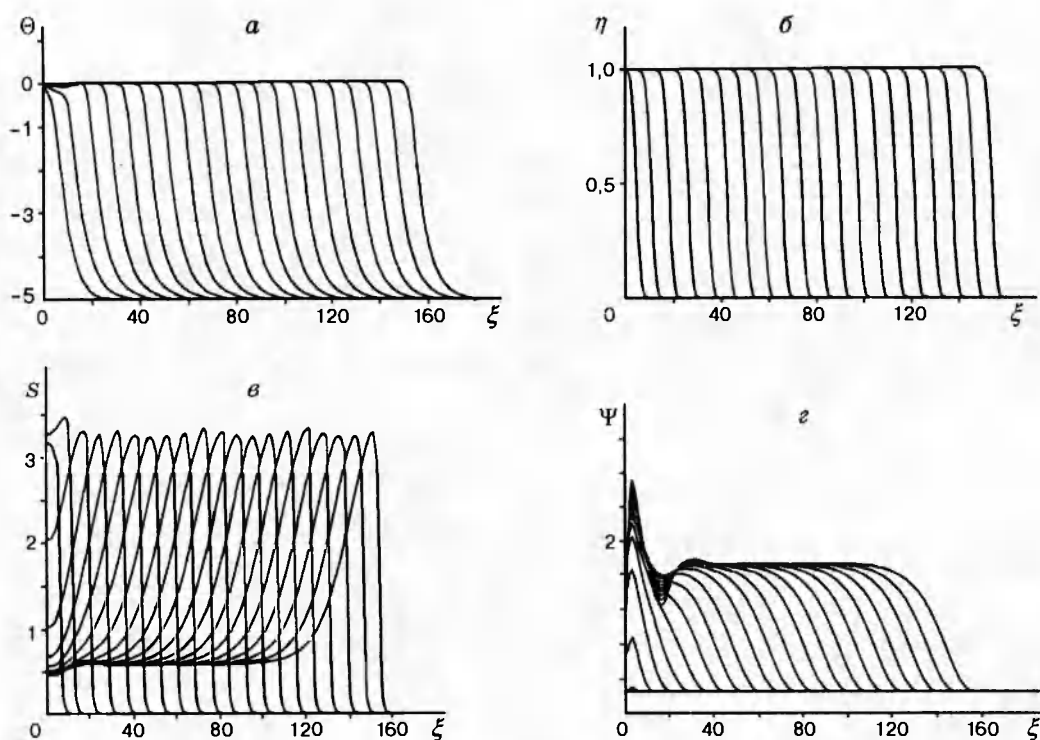


Рис. 1. Пространственно-временные распределения температуры (а), глубины превращения (б), концентрации промежуточного продукта (в) и размера частиц (г): $\gamma = 0,2$; $\beta = 0,18$; $\mu = 2,0$; $\alpha_1 = 0$; $g = 4,0$; $S_0 = 0$; $\Psi_0 = 0,25$; $\Psi_c = 0,25$; $K_{1*} = 0,01$; $D_{1*} = 2,0$; $\Theta_0 = -5,0$; $\eta_0 = 0$; $\Theta_* = -1,0$

(распределения температуры и глубины превращения подобны приведенным на рис. 1) наблюдается формирование слоисто-неоднородных продуктов (рис. 2). Частицы малых размеров из-за большой кривизны поверхности требуют для поддержания равновесного состояния большей концентрации промежуточного реагента, чем частицы большого размера. Поэтому реализуется следующий периодический режим. При движении фронта горения образовавшийся промежуточный реагент пополняется за счет частиц продукта малого радиуса, имеющих в исходном составе. При фиксированном числе частиц в единице объема скорости выделения (или потребления) реагента пропорциональна их поверхности и мала для частиц малых размеров. В зоне с большим радиусом частиц идет интенсивное поглощение реагента. Диффузией реагент передается из зоны фронта через зону частиц малого размера (дополнительно их уменьшая) в зону крупных частиц, где он интенсивно потребляется. По мере удаления фронта диффузионный поток уменьшается, а концентрация реагента во фронте растет; создаются благоприятные условия для возникновения новой зоны роста частиц. При этом концентрация реагента во фронте резко падает и дальнейшее увеличение зоны с крупными частицами прекращается. Этой сменой изменения концентрации во фронте определяется размер слоя крупных частиц. Их дальнейший рост осуществляется за счет диффузионного потока. Процесс циклически продолжается, периодически порождая неоднородный состав продуктов, а на макроуровне — анизотропию характеристик. Частота периодического процесса зависит от определяющих параметров.

Изменяя K_{1*} от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1,0 при фиксированных значениях других параметров модели, удалось установить, что режим формирования гомогенного изотропного продукта

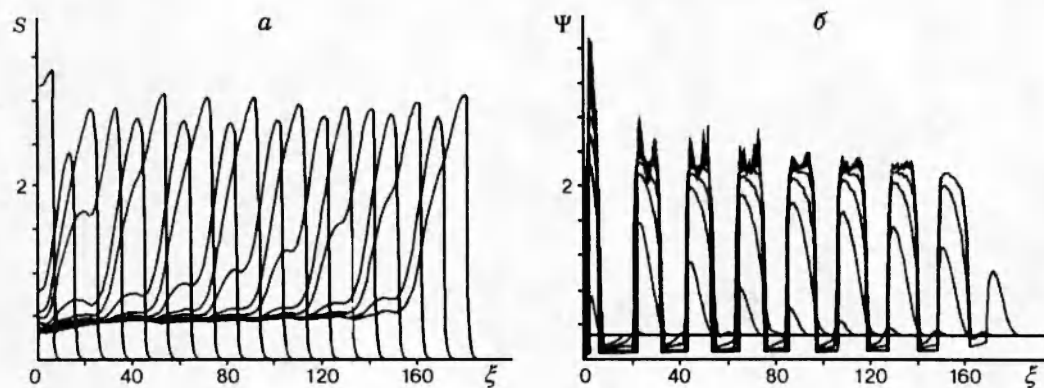


Рис. 2. Пространственно-временные распределения концентрации промежуточного продукта (а) и размера частиц (б):

$K_{1*} = 0,25$, остальные параметры те же, что на рис. 1

реализуется при $K_{1*} \in (5 \cdot 10^{-3}, 1 \cdot 10^{-2})$, а режим формирования слоисто-неоднородных продуктов — при $K_{1*} \in (2 \cdot 10^{-2}, 1,0)$. В интервале $K_{1*} \in (1 \cdot 10^{-2}, 2 \cdot 10^{-2})$ происходит перестройка одного режима в другой. По параметру K_{1*} критические условия смены режимов отсутствуют.

Неустойчивость теплового фронта, приводящая к пульсирующему режиму его распространения, может стимулировать появление микронеоднородных периодических структур в продуктах горения и формирование в них макроанизотропных свойств. Этот факт отражен на рис. 3. Здесь периодичность пульсаций фронта совпадает с периодом неоднородности в продуктах. На стадии вспышки фронт интенсивно генерирует промежуточный реагент и создает условия для возникновения зоны интенсивного роста крупных частиц. И наоборот, зоне депрессии соответствуют зоны с частицами малого размера. В случае совместной неустойчивости фронта горения и процессов структурообразования наблюдаются типичные двухчастотные взаимодействия колебаний, когда важен фактор кратности периодов взаимодействующих колебаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, наряду с упорядоченными микронеоднородностями, обусловленными неустойчивостью стационарного плоского фронта и возникновением новых устойчивых периодических режимов (пульсирующих), показана возможность появления пространственно-неоднородных структур, ориентированных вдоль распространяющегося с постоянной скоростью фронта. Эти структуры в силу своей неоднородности порождают макроанизотропию в получаемых продуктах горения. Так как их ориентация связана с направлением движения фронта и динамикой режима горения, то в режиме СВС появляется возможность управлять анизотропией характеристик изделия, управляя процессом горения. Следует отметить также, что приведенные примеры опираются все же на неустойчивость фронта, если под ним понимать общую структуру в форме бегущей волны от исходного состояния реагентов до конечного состояния продуктов, т. е. включая так называемые постпроцессы. Данные примеры основаны на рождении диссипативных

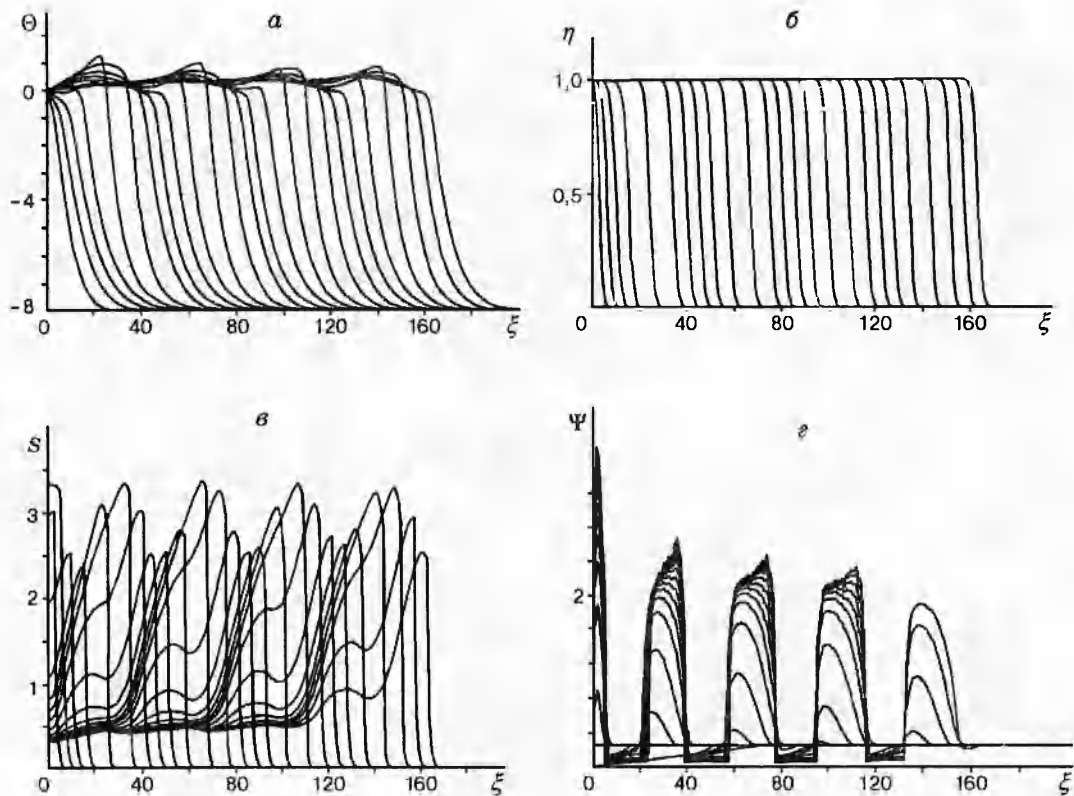


Рис. 3. Пространственно-временные распределения температуры (а), глубины вращения (б), концентрации промежуточного продукта (в) и размера частиц (г): $\gamma = 0,12$, $\beta = 0,1$, остальные параметры те же, что на рис. 1

структур (на неустойчивости однородного состояния) в продуктах, которые формируются за тепловым фронтом, распространяющимся с постоянной скоростью.

Из этих примеров видно также, что при экспериментальном и теоретическом исследовании устойчивости фронта суждение об устойчивости фронта по постоянству скорости его распространения может оказаться ошибочным.

Наконец, данные исследования приводят к мысли, что в случае потери устойчивости фронта и перехода горения на хаотический режим не следует ожидать макроанизотропии продуктов, если хаос равномерно распределенный. Если же распределение структурировано, то и в хаотическом режиме горения возможно возникновение макроанизотропии.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант NL8300).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Нерсисян М. Д. и др. Анизотропный эффект в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305, № 6. С. 1375–1377.
2. Merzhanov A. G. Self-propagation high-temperature synthesis: twenty years of search and finding // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. New York: VCH Publ., 1990. P. 1–53.

3. Babadjanian A. S., Babadjanian V. S., Volpert V. A., Shkadinsky K. G. Formation of a layered product after combustion wave // XII Int. on Combustion Processes: Abst. Bielsko-Bielo, Polska, 1991. P. 61.
4. Shkadinsky K. G., Shkadinsky G. V., Matkowsky B. J., Volpert V. A. Self-compaction or expansion in combustion synthesis of porous materials // Combust. Sci. Technol. 1992. V. 88. P. 271-292.
5. Aldushin A. P., Matkowsky B. J., Shkadinsky K. G., et al. Combustion of porous samples with melting and flow of reactants // Combust. Sci. Technol. 1994. V. 99. P. 313-343.
6. Новожилов Б. В. Скорость распространения фронта экзотермической реакции в конденсированной среде // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141, № 1. С. 151-153.
7. Chadam J., Feeney R., Ortoleva P., Schmidt S., Strickholm P. Periodic precipitation and coarsening waves: applications of the competitive particle growth model // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 1293-1311.
8. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 1, № 1. С. 19-28.
9. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И. Влияние теплопотерь на распространение фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Горение и взрыв. III Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 104-109.

*Поступила в редакцию 19/X 1995 г.,
в окончательном варианте — 12/III 1996 г.*
