

УДК 536.46

К ТЕОРИИ МНОГОКРАТНОГО ПРОХОЖДЕНИЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВОЛНОВОГО ПРОЦЕССА

В. К. Смоляков, О. В. Лапшин

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск, vsmol52@mail.ru

Предложено объяснение явления многократного прохождения неизотермического волнового процесса в одном и том же образце. Объяснение основано на синтезе и распаде метастабильного продукта. Построена и исследована математическая модель явления. Полученные характеристики волн синтеза и распада сопоставлены с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: метастабильная фаза, волны горения и разложения.

DOI 10.15372/FGV20150507

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] было обнаружено явление многократного прохождения волнового процесса в одном и том же тонкопленочном образце из германия и алюминия.

Кратко приведем основные экспериментальные данные [1]. На стеклянные или слюдяные подложки последовательно осаждались пленки Ge и Al. После нагрева образца в однородном температурном поле до температуры инициирования, примерно равной температуре плавления эвтектики ($T_0 = 550 \div 600$ K), на его поверхности случайным образом появляется зародыш новой фазы, который формирует фронт повторяющегося нагрева образца. Скорость фронта при температуре 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 — это исходные вещества Al, Ge с незначительным количеством метастабильных фаз. При быстром охлаждении происходит стабилизация образующихся при $T > T_0$ фаз Al_5Ge_3 , AlGe [1]. Многократное повторение наблюдается в системах, равновесная фазовая диаграмма которых имеет простой эвтектический вид, в частности в системах Al—Si, Al—S, Al—Zn, Au—Ge [1].

Существование в продуктах метастабильных фаз обосновывает важное предположение,

что исследованный в [1] процесс связан с образованием и распадом метастабильных фаз. Такая возможность указана в [1].

Цель настоящей работы — построение и исследование математической модели повторяющегося нагрева образца в макроскопическом приближении.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Известно [2], что свободная энергия фазовых составляющих зависит не только от температуры T , но и от их размера d . Поэтому при некоторых d_0 и T_0 может происходить смена устойчивости фазовых и структурных состояний. В общем случае такая смена возможна в ходе синтеза, когда изменяются количество и температура продукта [3].

В качестве первого приближения ограничимся рассмотрением упрощенного аналога. Исследуется образец, состоящий из беспористой смеси веществ А и В, образующих выше температуры T_0 однофазный метастабильный продукт F. Ниже температуры T_0 продукт распадается на исходные вещества. При последующем нагреве выше T_0 вновь образуется фаза F, а при охлаждении — смесь А + В. Таким образом реализуется многократность повторения процесса. Температура T_0 часто соответствует температуре одной из особых точек на диаграмме состояний, в которой резко меняются термодинамические характеристики.

В адиабатическом приближении распределение температуры в образце описывается уравнением

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

где T — температура, t — время, λ — коэффициент теплопроводности, c — теплоемкость, ρ — плотность, x — координата, Q — тепловой эффект реакции, α — глубина превращения (массовая доля продукта). В (1) теплоемкости и плотности всех веществ принимались равными. Это допущение позволяет не учитывать движение вещества, связанное с различием плотностей исходных веществ и продуктов фазового превращения.

Скорости образования и распада фазы F представим соотношениями

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \begin{cases} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), & T > T_0, \\ -k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), & T \leq T_0, \end{cases} \quad (2)$$

которые упрощенно выражают известные представления об образовании и разложении фаз [4, 5]. Здесь k_0 — предэкспонент, E — энергия активации, R — универсальная 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 многократный процесс, то полагаем, что на этапе охлаждения продукт распадается полностью.

Для простоты вычислений в (2) принято равенство кинетических констант.

Для образования продукта (горение смеси) начальные и граничные условия имеют вид:

$$t = 0: T(x) = T_{init}, \alpha(x) = 0; \quad (3)$$

$$x = 0: T = T_w \quad (t < t_w), \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (t \geq t_w); \quad (4)$$

$$x = +\infty: T = T_{init}.$$

Здесь T_{init} — начальная температура смеси, T_w — температура нагретой выше T_0 стенки, t_w — время соприкосновения стенки с образцом.

В случае распада продукта

$$t = 0: T(x) = T_f, \alpha(x) = 1; \quad (5)$$

$$x = 0: T = T_s \quad (t < t_s), \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (t \geq t_s); \quad (6)$$

$$x = \infty: T = T_f,$$

где T_f — температура образца после прохождения фронта горения, T_s — температура холодной стенки ($T_s < T_0$), t_s — время ее соприкосновения с образцом. Величины T_w , t_w и T_s , t_s характеризуют условия инициирования волн горения и распада.

Как следует из (2), в интервале $T_{init} \leq T \leq T_0$ происходит прогрев смеси за счет теплового потока из высокотемпературных участков волны. В интервале $T_0 \leq T \leq T_f$ фаза не распадается, вещество охлаждается в результате стока тепла в низкотемпературные участки. В соответствии с этим температуры инициирования волн синтеза и распада продукта выбирали из интервалов, где существуют химические превращения.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$\tau = tK(T_0), \quad K(T_0) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right),$$

$$\tau_w = t_w K(T_0), \quad \tau_s = t_s K(T_0),$$

$$z = x \sqrt{\frac{c_p \rho K(T_0)}{\lambda}}, \quad \theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0), \quad (7)$$

$$\theta_w = \frac{E}{RT_0^2} (T_w - T_0), \quad \theta_s = \frac{E}{RT_0^2} (T_s - T_0),$$

$$\theta_{init} = \frac{E}{RT_0^2} (T_{init} - T_0), \quad \theta_f = \frac{E}{RT_0^2} (T_f - T_0),$$

$$\gamma = \frac{c_p RT_0^2}{QE}, \quad \beta = \frac{RT_0}{E}.$$

Перепишем систему уравнений (1)–(6) в безразмерном виде:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \begin{cases} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right), & \theta > 0, \\ -\exp\left(\frac{\theta}{1 + \beta\theta}\right), & \theta \leq 0. \end{cases} \quad (9)$$

Граничные и начальные условия:
в случае образования продукта

$$\tau = 0: \quad \theta(z) = \theta_{init}, \quad \alpha(z) = 0;$$

$$z = 0: \quad \theta = \theta_w \quad (\tau < \tau_w), \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 \quad (\tau \geq \tau_w); \quad (10)$$

$$z = +\infty: \quad \theta = \theta_{init};$$

в случае распада продукта

$$\tau = 0: \quad \theta(z) = \theta_f, \quad \alpha(z) = 1;$$

$$z = 0: \quad \theta = \theta_s \quad (\tau < \tau_s), \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0 \quad (\tau \geq \tau_s); \quad (11)$$

$$z = +\infty: \quad \theta = \theta_f.$$

Численное исследование математической модели (7)–(10) проводилось методом прогонки с использованием неявной разностной схемы при $\gamma = 0.15$, $\beta = 0.08$. Скорости фронтов 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 по всей расчетной области.

Структура волны на стадии образования продукта показана на рис. 1. Распределения температуры $\theta(z)$ и глубины превращения $\alpha(z)$ типичны для задач горения. В области I происходит инертный нагрев реакционного вещества

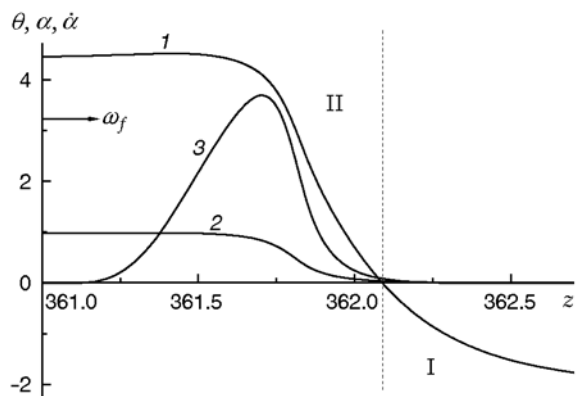


Рис. 1. Структура волны горения:

1 — температура, 2 — глубина химического превращения, 3 — скорость тепловыделения

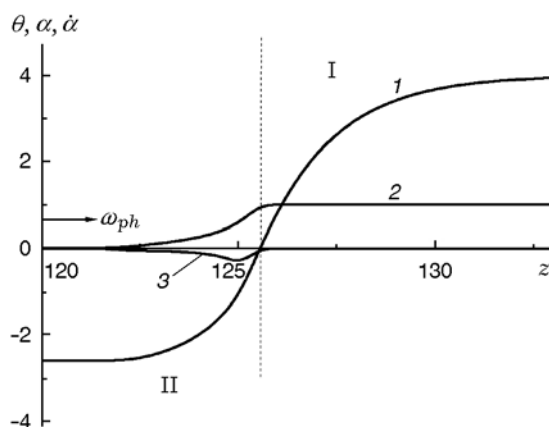


Рис. 2. Структура волны фазового разложения:

1 — температура, 2 — глубина химического разложения, 3 — скорость теплопоглощения

за счет тепла, поступающего из высокотемпературных участков. После достижения системой температуры $\theta = 0$ начинается образование продукта, приводящее к интенсивному тепловыделению и разогреву вещества. Максимум скорости тепловыделения находится вблизи адиабатической температуры горения, что отвечает узкой зоне химической реакции.

Структуру волны распада продукта демонстрирует рис. 2. Инертному охлаждению, вследствие стока тепла в низкотемпературные участки, соответствует область I, где $\theta > 0$. При $\theta \leq 0$ (область II) метастабильный продукт распадается с интенсивным поглощением тепла, что приводит к быстрому падению температуры вещества в волне реакции. Максимальная скорость теплопоглощения сосредоточена вблизи температуры начала реакции $\theta = 0$, определяющей смену режимов устойчивости продукта. Температурный профиль в точке $\theta = 0$ имеет излом, обусловленный увеличением теплового потока в низкотемпературный участок волны горения после начала теплопоглощения, вызванного распадом продукта.

Зависимости скоростей волны горения (ω_f) и фазового разложения (ω_{ph}) от конечной температуры θ_m представлены на рис. 3. Для волны горения $\theta_m = \theta_{init} + 1/\gamma$, для волны разложения $\theta_m = \theta_f - 1/\gamma$. Положительные значения θ_m определяют область устойчивости продукта F. Отрицательные значения θ_m соответствуют области, в которой устойчива исходная смесь A + B. С ростом температуры скорость ω_f (кривая 1) растет, а ω_{ph} (кривая 2) падает.

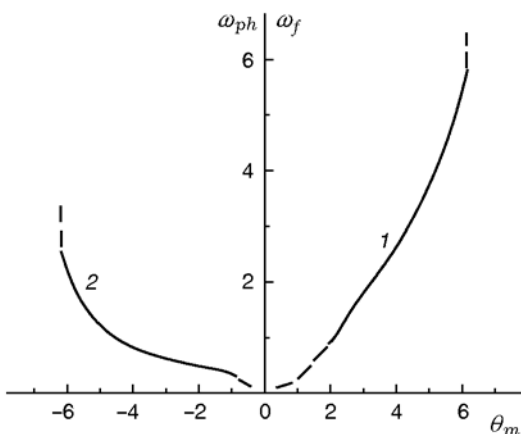


Рис. 3. Зависимости скоростей волн горения (кривая 1) и разложения (кривая 2) от конечной температуры

Для выбранного параметра γ при больших значениях $|\theta_m|$ квазистационарные волновые режимы вырождаются вследствие интенсивного реагирования вблизи начальной температуры, которая в обоих случаях находится при $\theta = 0$. При $|\theta_m| \rightarrow 0$ скорости фронтов ω_f и ω_{ph} также стремятся к нулю. Зависимости скоростей синтеза продукта и его распада (см. рис. 3) качественно соответствуют экспериментальным данным [1], в том числе более плавное изменение скорости горения на этапе распада продукта, чем на этапе синтеза. Это обстоятельство связано с различием скоростей химического превращения (соответственно скоростей теплопоглощения и тепловыделения) при температурах, определяющих эти этапы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выделим главный результат работы. Показана возможность многократного прохождения волнового процесса в одном и том же образце, обусловленная синтезом метастабильного продукта при горении и его распадом при охлаждении. Отметим, что этот процесс может наблюдаться только в системах, не имеющих стабильных фаз.

Авторы благодарят В. Г. Мягкова, давшего дополнительные пояснения по экспериментам [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мягков В. Г., Быкова Л. Е., Бондаренко Г. Н. Множественный самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 1999. — Т. 115, вып. 5. — С. 1756–1764.
2. Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П., Ларин В. И., Сухов В. Н., Богатыренко С. И. Поверхностные явления и фазовые превращения в тонких пленках. — Харьков: ХНУ им. В. Н. Казарина, 2004.
3. Lapshin O. V., Smolyakov V. K. On possibility of formation of metastable compounds in a wave of gasless combustion // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2014. — V. 23, N 3. — P. 133–137.
4. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983.
5. Хенней Н. Химия твердого тела. — М.: Мир, 1971.

Поступила в редакцию 21/V 2014 г.,
в окончательном варианте — 4/III 2015 г.