

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ИНЕРТНОГО КОМПОНЕНТА И РАСТЕКАНИЯ РАСПЛАВА НА НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ

В. Г. Прокофьев¹, В. К. Смоляков^{1,2}¹Томский государственный университет, 634050 Томск, pvg@ftf.tsu.ru²Томский научный центр СО РАН, 634021 Томск

Проведено численное исследование влияния термокапиллярного течения расплава инертного компонента безгазовой смеси на спиновые режимы горения цилиндрического образца. Показано, как меняется структура спиновой волны горения с изменением радиуса образца, обнаружены новые спиновые режимы горения. С увеличением скорости течения расплава происходит стабилизация горения — переход от спиновых режимов к стационарному распространению волны горения.

Ключевые слова: безгазовое горение, спиновый режим, плавление, термокапиллярное течение.

DOI 10.15372/FGV20180105

ВВЕДЕНИЕ

Горение безгазовых систем сопровождается плавлением компонентов и эвтектик. Растекание расплава в порах приводит к изменению реакционной поверхности, а в случае крупных легкоплавких частиц — к дополнительному (конвективному) теплопереносу. Проникновение расплава в исходную смесь проявляется в виде «шероховатости» фронта горения [1].

Моделирование горения безгазовых систем с учетом плавления инертного [2] и активного [3] компонентов смеси показало существенное влияние фазового перехода на режимы нестационарного горения, в том числе на спиновый режим — спиралевидное вращение одного или нескольких очагов горения. Результаты моделирования качественно соответствуют известным экспериментальным данным [4, 5].

В настоящей работе исследуется влияние плавления и конвективного теплопереноса фильтрующимся в порах расплавом на нестационарные режимы безгазового горения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В общем случае реагирующую пористую смесь, содержащую легкоплавкий инертный

компонент, в рамках механики многофазных сред можно представить тремя взаимопроникающими континуумами: реагирующие вещества, легкоплавкий инертный компонент и инертный газ в порах. В экспериментальной практике аналогом такого представления может служить пористый образец из смеси гранулированных реагентов и частиц легкоплавкого инерта.

В основу теоретических представлений механики многофазных сред положено, что каждая из фаз занимает весь объем, т. е. в любой точке среды определены скорость, плотность, температура и другие характеристики каждой фазы, для которой можно записать уравнения сохранения вещества, импульса и энергии. Основная трудность такого рассмотрения — запись замыкающих соотношений, определяющих тепловое и силовое взаимодействие фаз. Поэтому, ставя главной целью исследования выявление характерных режимов горения, прием ряд допущений.

1. Будем полагать, что течение инертного газа в порах проходит без фильтрационных затруднений. В этом случае давление газа во всех точках образца постоянно. Считаем также, что газ не оказывает влияния на твердофазное реагирование в гранулах и на течение расплава. Тогда можно не рассматривать уравнение движения газа.

2. Химическое превращение в гранулах не

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 9.9625.2017/8.9.

© Прокофьев В. Г., Смоляков В. К., 2018.

изменяет их объема, т. е. плотности смеси и продукта предполагаются равными. Таким образом, гранулированная часть образца неподвижна и не нужно рассматривать уравнение ее движения. Плотности твердого инертного вещества и его расплава полагаются равными. Реакция проходит с образованием одного продукта и описывается простой брутто-схемой. При горении смесь А образует тугоплавкий продукт F. Расплав не влияет на кинетику синтеза F.

3. Теплоемкости смеси и продукта предполагаются равными, так же как и теплоемкости твердого инертного вещества и его расплава.

4. Поскольку теплосодержание газа мало по сравнению с конденсированными веществами, уравнение теплового баланса в газе рассматривать не будем. В экспериментальной практике это допущение можно реализовать, снижая давление инертного газа в реакционном сосуде.

5. Фильтрационное течение расплава в пористых каналах ограничено температурой плавления. При уменьшении температуры расплава ниже температуры плавления жидкость кристаллизуется и течение в порах прекращается.

6. Теплопередача на участках, где нет расплава, осуществляется теплопроводностью, а там, где есть расплав, — теплопроводностью и конвекцией. Лучистый теплоперенос не учитывается.

С учетом принятых упрощений математическая модель включает в себя уравнения теплопроводности в реагирующей смеси и в системе легкоплавких инертных частиц, уравнения движения расплава, кинетическое уравнение, начальные и граничные условия.

Уравнения теплопроводности в фазах с учетом плавления инертного компонента выводятся из закона сохранения тепловой энергии в фазах аналогично [6] и имеют вид

$$m_1 \rho_1 [c_1 + Q_l \delta(T_1 - T_l)] \left[\frac{\partial T_1}{\partial t} + v_\Sigma \nabla T_1 \right] = \nabla (\lambda_1 \nabla T_1) + \chi (T_2 - T_1), \quad (1)$$

$$(1 - m - m_1) \rho_2 c_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \nabla (\lambda_2 \nabla T_2) + (1 - m - m_1) \rho_2 Q \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \chi (T_2 - T_1), \quad (2)$$

где T_l , Q_l — температура и теплота плавления инерта; v_Σ — скорость течения расплава, существующего в интервале температур $T_1 > T_l$; $\delta(T_1 - T_l)$ — дельта-функция Дирака; T_i , ρ_i , c_i , λ_i — температура, плотность, теплоемкость и теплопроводность инерта ($i = 1$) и реагирующей смеси ($i = 2$); m — пористость; m_1 — объемная доля инерта; χ — коэффициент межфазного теплообмена; Q — тепловой эффект реакции; α — глубина превращения (массовая доля продукта по отношению к общей массе реагирующей смеси).

Скорость капиллярного течения определяется по формуле [7]

$$v_c \approx \frac{\sigma d_c}{8\mu l} \cos \psi, \quad (3)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, d_c — характерный диаметр капилляра, μ — вязкость расплава, ψ — угол смачивания, l — длина пути, пройденная жидкостью.

В общем случае, наряду с капиллярным течением, возможно термокапиллярное, вызванное градиентом температуры. Оценим его величину. Скорость термокапиллярного течения в неравномерно нагретых капиллярах [8]

$$v_{tc} \approx \frac{d_c}{2\mu} \frac{d\sigma}{dT_1} \nabla T_2. \quad (4)$$

Зависимость поверхностного натяжения от температуры удовлетворительно описывается формулой Этвеша вида [9]

$$\sigma \approx K (T_{cr} - T_1) (M/\rho_1)^{-2/3}, \quad (5)$$

где T_{cr} — критическая температура, при которой $\sigma = 0$; M — молекулярная масса; $K \approx 2.1 \cdot 10^{-7}$ Дж/(К · моль^{2/3}) — константа. Для чистых металлов константа меньше в 2 ÷ 3 раза [10]. При получении оценок можно использовать приближенную формулу

$$\sigma = \sigma_0 - K (T_1 - T_0), \quad (6)$$

где значение σ_0 соответствует температуре T_0 , $K \approx 10^{-4}$ Дж/(К · м²) [11].

Как следует из (5), с ростом температуры поверхностное натяжение уменьшается линейно. В то же время вязкость уменьшается с температурой экспоненциально:

$$\mu = \mu_0 \exp \frac{E_\mu}{RT_1}, \quad (7)$$

где μ_0 — предэкспонент, R — газовая постоянная, E_μ — энергия активации вязкого течения. В дальнейшем анализе будем ориентироваться на систему Ti—В—Cu, для которой наиболее полно изучено спиновое горение [5]. При температуре $T_l + 50$ К вязкость жидкой меди $\mu = 4.1 \cdot 10^{-3}$ Па·с [10].

Сравним скорости капиллярного и термокапиллярного течений. В [12] для жидкой меди приведены экспериментальные значения $\frac{d\sigma}{dT_1} = 2 \cdot 10^{-4}$ Дж/(К·м²) и $\sigma = 1.351$ Дж/м² ($T_l = 1355$ К). Отметим, что для тугоплавких металлов экспериментально определить поверхностное натяжение и его зависимость от температуры трудно. Поэтому для оценки этих величин следует использовать приведенные выше приближенные формулы (5), (6). Градиент температуры при перепаде температуры в волне горения $\Delta T_2 \approx 2000$ К, ширине фронта $\Delta x = 10^{-2}$ м:

$$|\nabla T_2| \approx \frac{\Delta T_2}{\Delta x} = 2 \cdot 10^5 \text{ К/м}. \quad (8)$$

Примем следующие оценки: $\Delta x = l = 10^{-2}$ м, $d_c = 10^{-3}$ м. Здесь предполагается, что средний диаметр капилляра в 10 раз меньше ширины фронта и длины растекания. Для таких оценок максимальная скорость капиллярного течения (при угле смачивания $\psi = 0$) составляет $v_c \approx 4$ м/с, а термокапиллярного — $v_{tc} \approx 2.4$ м/с. Из формул (4), (3), (6), (8) при $\psi = 0$ получаем примерное равенство скоростей:

$$\frac{v_{tc}}{v_c} \approx \frac{4l}{\sigma \cos \psi} \frac{d\sigma}{dT_1} \nabla T_2 \approx 1. \quad (9)$$

Отметим следующее обстоятельство. Угол ψ зависит от свойств как стенки капилляра, так и расплава и растет с уменьшением их химической активности. В таких случаях скорость течения будет меньше. В рассматриваемой задаче в ходе реакции химический состав стенок капилляра, а вместе с ним угол смачивания изменяются. Это не позволяет оценить угол ψ . В случае $\psi > 90^\circ$ жидкость в капилляры не затекает, $v_c = 0$. В смеси Ti + 2В + Cu конечные продукты горения — TiB₂, Cu, т. е. химическая активность меди в системе Ti—В—Cu мала. Это позволяет предположить, что угол смачивания существенно больше нуля, а скорость капиллярного растекания в несколько раз меньше, $v_c \approx 4$ м/с.

В отличие от капиллярного течения, термокапиллярное возможно при любых значениях ψ , так как определяется разностью поверхностного натяжения при разных температурах по длине капилляра. При $\psi > 90^\circ$ капиллярное растекание тормозит термокапиллярное. Существуют такие значения параметров, при которых жидкость вовсе не будет течь в капиллярах.

Для расчета конвективного теплопереноса примем $v_\Sigma = v_{tc}$ и будем считать v_Σ параметром, ограничиваясь значением 1 м/с, одинаковым по всем направлениям. При температуре инертного материала ниже температуры плавления ($T_1 < T_l$) течение прекращается, соответственно полагаем $v_\Sigma = 0$.

Скорость реакции представим в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_2}\right), \quad (10)$$

где k_0 — предэкспонент, E — энергия активации.

Несмотря на принятые упрощения, трехмерная двухтемпературная модель (1), (2) достаточно сложна для решения и требует значительных вычислительных ресурсов. Для того чтобы достичь основную цель настоящего исследования — определение влияния конвективного теплопереноса на неустойчивые режимы безгазового горения, задачу можно еще больше упростить. Примем $\chi = \infty$, что соответствует однотемпературному приближению $T_1 = T_2 = T$, а также примем равенство теплофизических характеристик $c_1 = c_2 = c$, $\rho_1 = \rho_2 = \rho$, $\lambda_1 + \lambda_2 = \lambda_0(1 - m)$. Тогда вместо двух уравнений (1), (2) имеем одно

$$\begin{aligned} & c\rho \left[1 - m + \frac{m_1 Q_l \delta(T - T_l)}{c} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \\ & + m_1 \rho c v_\Sigma \left[1 + \frac{Q_l \delta(T_1 - T_l)}{c} \right] \nabla T = \\ & = \nabla(\lambda_0(1 - m)\nabla T) + (1 - m - m_1)\rho Q \frac{d\alpha}{dt}. \quad (11) \end{aligned}$$

Издержка такого допущения — невозможность описать проникновение горячего расплава из высокотемпературных участков фронта горения в исходную смесь и возникновение «шероховатостей» [1].

Начальные и граничные условия имеют следующий вид:

$$t = 0 : T(x, r, \varphi, 0) = T_0, \alpha(x, r, \varphi, 0) = 0; \quad (12)$$

$$x = 0 : T(0, r, \varphi, t) = T_w(t < t_w),$$

$$\frac{\partial T(0, r, \varphi, t)}{\partial x} = 0(t > t_w);$$

$$x = L : \frac{\partial T(L, r, \varphi, t)}{\partial x} = 0; \quad (13)$$

$$r = R_s : \frac{\partial T(x, R_s, \varphi, t)}{\partial r} = 0.$$

Здесь x, r, φ — осевая, радиальная и угловая координаты; L, R_s — длина и радиус образца; $0 \leq x \leq L$; $0 \leq r \leq R_s$; $0 \leq \varphi \leq 2\pi$; T_0 — начальная температура. Краевая задача (10)–(13) для удобства численного решения была приведена к безразмерному виду с использованием безразмерных переменных и параметров:

$$\text{Td} = \frac{cRT_*^2}{QE}, \theta = \frac{(T - T_*)E}{RT_*^2}, \theta_l = \frac{(T_l - T_*)E}{RT_*^2},$$

$$\theta_0 = \frac{(T_0 - T_*)E}{RT_*^2}, \text{Ar} = \frac{RT_*}{E}, \xi = \frac{r}{x_*},$$

$$z = \frac{x}{x_*}, x_* = \sqrt{\frac{\lambda_0 t_*}{c\rho}}, t_* = \frac{cRT_*^2}{QEK(T_*)},$$

$$K(T_*) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right), \tau = \frac{t}{t_*}, \tau_{ign} = \frac{t_{ign}}{t_*},$$

$$L_0 = \frac{L}{x_*}, R_0 = \frac{R_s}{x_*}, Ph = \frac{Ql}{QTd},$$

$$\varepsilon = \frac{m_1}{1 - m}, v = \frac{m_1 t_* v_\Sigma}{(1 - m)x_*},$$

где $T_* = T_0 + (Q - Q_l)/c$ — адиабатическая температура горения с учетом затрат тепла на плавление инертного компонента. Постоянство адиабатической температуры горения с изменением теплоты плавления устанавливается соотношением $\text{Td} = (Ph - \theta_0)^{-1}$.

Задача решалась конечно-разностным методом по неявной схеме с постоянными шагами по координатам и времени. По радиальной

координате применялась прогонка по диаметру, по угловой — циклическая прогонка. Базовые значения шагов разностной сетки по осевой, радиальной координатам и времени фиксировались — $h = \Delta\tau = 0.5$, а по углу они составили $\Delta\varphi = (0.02 \div 0.01)\pi$ в зависимости от радиуса образца. Задаваемой в расчетах длины образца L_0 может не хватить для выхода на установившийся режим горения. В связи с этим проводилась процедура осевого «сдвига» расчетной области с частичным отсечением зоны продуктов и добавлением аналогичного по толщине цилиндрического слоя исходной смеси, описанная в [13]. Режим горения считался установившимся, если его характеристики не изменялись в течение $20 \div 30$ периодов. Проведенное сравнение с результатами моделирования спиновых режимов горения на основе классической трехмерной модели безгазового горения [14] показало хорошее совпадение по закономерностям движения очагов и структуре волн горения. Значительное число параметров задачи не позволяет провести полное параметрическое исследование. Поэтому значения следующих параметров в расчетах приняты фиксированными: $\theta_0 = -8$, $\text{Ar} = 0.11$, $Ph = 0.4$, $\varepsilon = 0.3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При скорости конвективного течения, большей или примерно равной средней осевой скорости горения: $v \gtrsim \text{Td}^{-1}$, горение стабилизируется, фронт реакции становится плоским и реализуется стационарный режим вне зависимости от радиуса образца, что связано с дополнительным конвективным переносом тепла из зоны продуктов в зону химической реакции. С уменьшением температуры плавления стабилизация горения за счет конвективного течения расплава наступает раньше, чем для высокотемпературного фазового перехода, так как увеличивается «глубина» конвективного течения.

Конвективный перенос тепла в области неустойчивости одномерного фронта горения с дополнительным условием $v < \text{Td}^{-1}$ приводит к более устойчивым спиновым режимам горения по сравнению с моделированием горения образцов в отсутствие переноса тепла конвективным течением расплава. Наиболее заметные отличия в режимах горения при вариации скорости течения возникают для образцов ра-

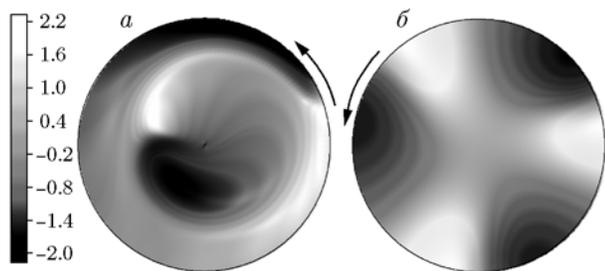


Рис. 1. Стационарные спиновые режимы горения. Температурное поле:

стрелки указывают направление движения очагов; $R_0 = 60$, $\theta_l = -1$; $a - v = 0.05$, $b - v = 0$

диусом $R_0 \geq 50$. Для более тонких образцов наблюдаются режимы горения, описанные в [2]. Так, обнаружен новый стационарный двухочаговый спиновый режим горения (рис. 1, *a*). Температурное поле в сечении, перпендикулярном оси цилиндра и проходящем через точку фронта на оси, не меняется с течением времени, а только поворачивается на определенный угол и смещается вдоль оси цилиндра. В волне горения отчетливо наблюдаются два высокотемпературных очага горения. Один из них перемещается по винтовой линии на боковой поверхности, а второй движется также по спирали внутри цилиндра в противофазе к первому. Оба очага движутся против часовой стрелки. Максимальная температура внешнего очага горения примерно равна $\theta \approx 2$ и на 0.3 больше максимальной температуры во внутреннем очаге горения. Тангенциальная составляющая скорости движения внешнего очага u_φ примерно в 19 раз больше продольной составляющей u_z скорости движения фронта вдоль оси симметрии образца, что позволяет классифицировать данный режим как режим сильного спинового горения [15]. Причем это отношение и режим горения сохраняются с изменением радиуса образца в диапазоне $50 \leq R_0 \leq 70$. Снижение скорости фильтрации приводит к смене двухочагового несимметричного режима горения на трехочаговый симметричный (рис. 1, *b*). Максимальные температуры горения во всех трех очагах одинаковы и равны $\theta = 1.3$.

Увеличение относительного радиуса до $R_0 = 80$ приводит к появлению стационарного спинового режима с двумя внешними и двумя внутренними очагами, движущимися в противофазах (рис. 2, *a*). Отношение тангенциальной скорости движения внешних очагов к осевой равно 10.6, что почти вдвое меньше, чем

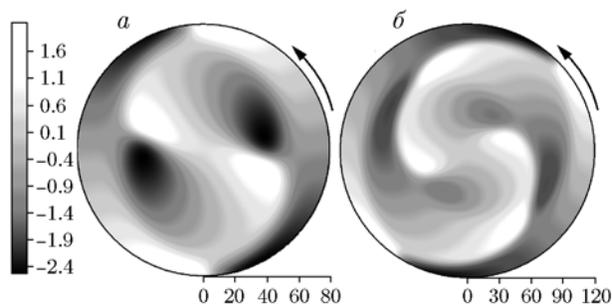


Рис. 2. Влияние радиуса образца на спиновые режимы горения:

$\theta_l = -1$, $v = 0.05$; $a - R_0 = 80$, $b - R_0 = 120$

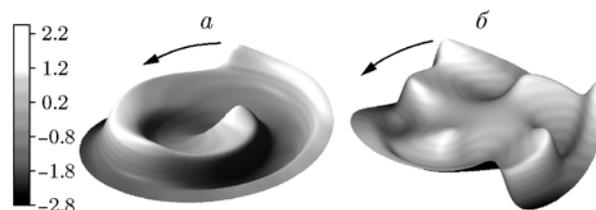


Рис. 3. Влияние капиллярного течения на режим спинового горения:

$R_0 = 100$, $\theta_l = -1$; $a - v = 0.05$, $b - v = 0.075$

в случае $R_0 = 70$ с движением одного внешнего очага. При дальнейшем увеличении радиуса ($R_0 = 100$) происходит попарное слияние внешних и внутренних очагов (рис. 3, *a*). При этом резко возрастает скорость движения очага по боковой поверхности, $u_\varphi/u_z = 27.6$. Увеличение скорости капиллярного течения приводит к дроблению очагов, появлению на поверхности горения трех внешних и четырех внутренних очагов (рис. 3, *b*) при отношении $u_\varphi/u_z = 11$ для внешних очагов, что примерно соответствует условиям рис. 2, *a*. При $R_0 = 120$ поверхность горения включает два парных внутренних и два внешних очага (рис. 2, *b*).

Следует отметить, что для образцов относительно большого радиуса $R_0 \approx 100$ при отсутствии капиллярного течения реализуются нестационарные режимы горения с большим количеством взаимодействующих между собой очагов на поверхности горения [2]. Таким образом, течение расплава стабилизирует горение и упорядочивает движение очагов на поверхности горения.

ВЫВОДЫ

1. Показано существенное влияние течения расплава на неустойчивые режимы горения

и область их существования.

2. Конвективный теплоперенос смещает границу, разделяющую устойчивые и неустойчивые режимы горения, и стабилизирует горение тем сильнее, чем больше скорость течения расплава и больше разница между температурами горения и плавления.

4. Обнаружены новые режимы стационарных спиновых волн горения, распространяющихся в одном направлении. Один или несколько очагов движутся по винтовой траектории на боковой поверхности, другие — внутри образца цилиндрической формы. Отличительной особенностью таких режимов являются внутренние очаги, движущиеся по постоянным спиралевидным траекториям.

5. Количество и траектории движения очагов зависят от диаметра образца и скорости течения расплава. С увеличением диаметра их количество растет, наблюдается слияние и разделение очагов.

6. Выявлены так называемые «сильные» спиновые режимы горения, когда тангенциальная составляющая скорости существенно больше осевой. Именно такие режимы наблюдаются в экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоляков В. К. О «шероховатости» фронта безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 3. — С. 33–44.
2. Прокофьев В. Г., Смоляков В. К. Влияние фазового перехода на трехмерные неустойчивые режимы безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 65–71.
3. Прокофьев В. Г., Смоляков В. К. Спиновые режимы горения безгазовых систем с плавлением одного из компонентов смеси // Хим. физика. — 2016. — Т. 35, № 12. — С. 57–61.
4. Максимов Ю. М., Пак А. Т., Лавренчук Г. В., Найбороденко Ю. С., Мержанов А. Г. Спиновое горение безгазовых систем // Физика горения и взрыва. — 1979. — Т. 15, № 3. — С. 156–159.
5. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т., Кучкин М. И. Режимы неустойчивого горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 4. — С. 51–58.
6. Смоляков В. К., Максимов Ю. М., Прокофьев В. Г. Динамика формирования макроструктуры продукта при горении безгазовых систем // Математическое моделирование горения и взрыва высокоэнергетических систем / под ред. И. М. Васенина. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. — С. 204–315.
7. Хейфиц Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. — М.: Химия, 1982.
8. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959.
9. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975.
10. Вилсон Д. Р. Структура жидких металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1972.
11. Химическая энциклопедия. — М.: Большая Рос. энцикл., 1992. — Т. 3. — С. 588.
12. Еременко В. Н. Поверхностное натяжение жидких металлов при температуре плавления // Укр. хим. журн. — 1962. — Т. XXVIII, вып. 4. — С. 341–345.
13. Ивлева Т. П. Распространение одноочаговой спиновой волны по толстостенному цилиндру в адиабатических условиях // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 41–49.
14. Ивлева Т. П., Мержанов А. Г. Математическое моделирование трехмерных спиновых режимов безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 1. — С. 47–54.
15. Новожилов Б. В. Спиновое горение // Хим. физика. — 1996. — Т. 15, № 4. — С. 107–114.

*Поступила в редакцию 1/III 2017 г.,
в окончательном варианте — 26/IV 2017 г.*