

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1974, 10, 2.
2. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. Бориды. М.: Атомиздат, 1975.
3. К. И. Портной, В. М. Ромашов. Порошковая металлургия, 1972, 5.
4. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, А. П. Алдушин. Докл. АН СССР, 1980, 255, 3.
5. В. К. Смоляков, Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов. ФГВ, 1984, 20, 2.
6. В. К. Смоляков, Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов. Деп. ВИНТИ, № 1336-83.
7. Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1977.
8. И. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
9. В. М. Маслов, А. С. Неганов, И. П. Боровинская и др. ФГВ, 1978, 14, 6.
10. И. П. Боровинская, И. П. Новиков, А. Г. Мержанов.— В кн.: Тугоплавкие бориды и силициды. Киев: Наукова думка, 1977.
11. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян. ФГВ, 1981, 17, 1.
12. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1980, 16, 2.
13. В. А. Андреев, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем. Черноголовка, 1980.
14. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. Хим. физика, 1981, 3.
15. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 236, 5.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКОЙ ГЕРМАНИЕВОЙ ПЛЕНКИ

В. А. Левин, А. С. Лейбензон

(Москва)

В настоящее время представляют большой теоретический и практический интерес различные процессы физико-химической природы, протекающие в твердых веществах с достаточно большим выделением тепла. К ним относятся экзотермические химические реакции в смесях твердых металлических и неметаллических веществ с образованием новых сплавов и соединений. При этом фронт распространения реакции аналогичен волне горения в горючих газовых смесях. Поэтому многие методы теории горения широко используются при изучении экзотермических процессов, протекающих в твердой фазе. Достаточно полная математическая модель описываемых явлений построена в работах [1, 2].

В [3—7] экспериментально обнаружено явление «взрывной» кристаллизации германиевой пленки. На плоской пластине, выполненной из различных материалов, напылением создавалась тонкая пленка аморфного германия с плотностью порядка 5 г/см^3 . После концентрированного выделения энергии в достаточно малой области на ее поверхности с помощью лазерного пучка или механического удара (укола) по пленке в ряде случаев распространялась волна кристаллизации, за которой германий из аморфного состояния переходил в кристаллическое. Скорость распространения такой волны была порядка 100 см/с . При этом максимальная температура за фронтом кристаллизации достигала $510\text{—}560^\circ\text{C}$. Явление наблюдалось при комнатной температуре в атмосфере аргона при давлениях в диапазоне $(3 \div 30) \cdot 10^{-3}$ торр. Однако волна на некотором расстоянии от точки инициирования затухала, т. е. фронт кристаллизации останавливался и процесс прекращался. Это, по-видимому, связано с тем, что для непрерывного поддержания процесса не хватает тепла, выделяющегося при кристаллизации, из-за сильного теплоотвода в пластинку, на которой находится германиевая пленка, либо из-за недостаточного количества энергии, подводимого в начальный момент времени.

Ниже предлагается возможная модель процесса, отражающая основные качественные эффекты, наблюдаемые в экспериментах.

Процессы переноса тепла и кристаллизации можно моделировать уравнениями

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{1}{r^{v-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{v-1} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \beta \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad \text{в } (T - T_0), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -k_1 \beta T^n e^{-1/T} H(r_s - r), \quad (2)$$

где T — температура; ρ — плотность; c — теплоемкость вещества; λ — коэффициент теплопроводности; q — количество тепла, выделяющегося в процессе фазового перехода; k — коэффициент теплоотдачи в подстилающую пластинку; E — энергия активации процесса кристаллизации; β — концентрация аморфной фазы; t — время; r — пространственная координата; n — некоторая константа (в расчетах $n = 1$); $v = 0$ или 1 в плоском и осесимметричном случае соответственно; $H(r_s - r)$ — функция Хевисайда.

Уравнение (1) описывает перенос тепла с учетом выделения энергии в результате кристаллизации и стока тепла в подстилающую пластинку (подложку). Второе уравнение отражает кинетику процесса кристаллизации в виде закона Аррениуса. Предполагается, что реакция включается на фронте кристаллизации ($r = r_s$) при температуре T_k , с которой начинается кристаллизация. В начальный момент времени в области подвода энергии ($r \leq r_0$) температура пленки $T_n > T_i$, причем $\sigma_v r_0^v c T_n = E_0$. Здесь E_0 — энергия, затраченная на иницирование процесса, $\sigma_v = 2$ и 2π в плоском и осесимметричном случаях соответственно.

Должны также выполняться условия на бесконечности ($T \rightarrow T_0$ при $r \rightarrow \infty$) и в центре симметрии: $\left(r^{v-1} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \Big|_{r=0} = 0$. Переходя к безразмерным переменным аналогично [1], получим следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^{v-1}} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^{v-1} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \right) + (\pi_1 \Theta + 1)^n \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \pi_1 \Theta}\right) H(\xi_s - \xi) - \pi_3 (\Theta - \Theta_0), \quad (3)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \tau} = -\pi_2 \beta (\pi_1 \Theta + 1)^n \exp\left(\frac{\Theta}{1 + \pi_1 \Theta}\right) H(\xi_s - \xi) \quad (4)$$

с начальными и граничными условиями

$$\Theta(\xi, 0) = \begin{cases} \Theta_1 & \text{при } \xi \leq \xi_0, \\ \Theta_0 & \text{при } \xi > \xi_0, \end{cases}$$

$$\beta(\xi, 0) = 1, \quad \left(\xi^{v-1} \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \right) \Big|_{\xi=0} = 0, \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} \Theta = \Theta_0.$$

Здесь приняты следующие обозначения: $\pi_1 = T_*/E$; $\pi_2 = cT_*^2/qE$; $\pi_3 = kt_*/\rho c$; $\Theta = (T - T_*) \cdot E/T_*^2$; $\tau = t/t_*$; $\xi = r/r_*$; $t_* = \pi_2/k_1 \exp(1/\pi_1)$; $r_* = \sqrt{\lambda t_*/\rho c}$; T_* — параметр с размерностью температуры.

Система (3), (4) с приведенными начальными и граничными условиями решалась численно для осесимметричного случая ($v = 1$) с целью определения условий иницирования самоподдерживающегося режима распространения волны кристаллизации. Основные варьируемые параметры: E , k , T_k , E_0 .

Как показывают результаты расчетов, для возбуждения самоподдерживающегося режима необходимо, чтобы количество энергии E_0 , подводимой в начальный момент времени, превышало критическое значение E_* . При $E_0 < E_*$ волна кристаллизации, возникшая в результате выделения энергии, останавливается и процесс прекращается, что и наблюдается в эксперименте. Это означает, что теплопотери из зоны кристаллизации за счет теплопроводности и оттока в подложку превышают приток тепла, выделяющегося в процессе кристаллизации. Величина E_* зависит от значений параметров π_1 , π_3 , Θ_k , связанных с энергией активации, теплопроводом и температурой кристаллизации. При этом суще-

ствуют критические значения для параметров π_3 и Θ_k . Очевидно, что если $\Theta_k > 1$, инициировать самоподдерживающийся режим нельзя (предполагается, что $\pi_1 = \pi_2$). Величина π_3 также не может быть произвольной. Если $\pi_3 > \pi_3^*$, самоподдерживающегося режима не существует. В качестве грубой оценки величины π_3^* можно взять $\pi_3^* = \pi_1$. Эта оценка вытекает из сравнения членов уравнения (3), определяющих тепловой баланс. Следует отметить, что E_* резко возрастает при увеличении Θ_k и π_3 . Зависимость $E_*(\Theta_k)$ при остальных фиксированных параметрах приведена на рис. 1. Аналогично выглядит зависимость $E_*(\pi_3)$. При уменьшении параметра π_1 , т. е. увеличение энергии активации, величина критической энергии возрастает.

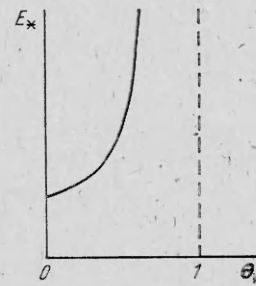


Рис. 1.

В ранее проведенных исследованиях по горению твердых веществ [1] было показано, что в зависимости от параметра π_1 существуют два режима распространения волны реакции: стационарный и пульсирующий. Большим π_1 соответствует стационарный режим, малым — пульсирующий. В отличие от этих исследований в настоящей работе изменяется характер тепловыделения за счет существования температуры кристаллизации, отличной от температуры подложки.

Как показывают расчеты, для любого π_1 может существовать пульсирующий режим распространения волны кристаллизации. Если зафиксировать все параметры, за исключением температуры кристаллизации, то при Θ_k , близких к Θ_0 , имеем стационарный режим распространения волны (предполагается, что значения π_1 соответствуют стационарному решению для $\Theta_k = \Theta_0$). При увеличении Θ_k режим распространения фронта волны становится пульсирующим и, наконец, при больших Θ_k волна кристаллизации останавливается и процесс прекращается. При некоторых значениях π_1 и температуры кристаллизации Θ_k пульсирующий режим реализуется при соответствующих величинах π_3 . Например, для $\pi_1 = 10$, $\Theta_k = 0,2$, при $\pi_3 = 0,1$ режим распространения будет стационарным, а при $\pi_3 = 0,3$ — пульсирующим (если $\pi_1 = 2$, происходит остановка фронта). Зависимость скорости фронта волны от времени в этих случаях представлена на рис. 2 (фронтом волны считается точка, в которой $\beta = 0,5$). Отметим, также, что при $\Theta_k = 0,25$ и $\pi_1 = 10$ возможен только пульсирующий режим. Пример такого расчета при $\pi_3 = 0$ приведен на рис. 3.

Различные режимы распространения волны кристаллизации исследовались и при других значениях параметра π_1 . Так, при $\pi_1 = 4$, если $\Theta_k = \Theta_0$, самоподдерживающийся режим распространения фронта волны будет стационарным. При увеличении Θ_k для различных величин π_2 возможны стационарные, пульсирующие и затухающие режимы. Для больших Θ_k стационарных режимов не существует. Зависимость скорости от времени при $\Theta_k = 0,2$ и различных значений параметра π_3 ($\pi_1 = \pi_2 = -4$) приведена на рис. 4. Распределения величин Θ и β в зависимости от пространственной координаты представлены на рис. 5. Расчеты проводились также и для других значений параметров. Например, при $\pi_1 = -20$ на начальной стадии процесса распределение температуры имеет два максимума.

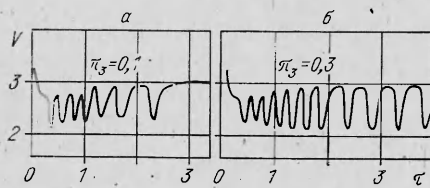


Рис. 2.



Рис. 3.

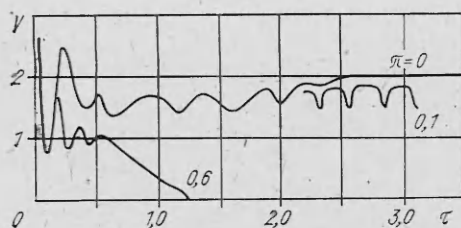


Рис. 4.

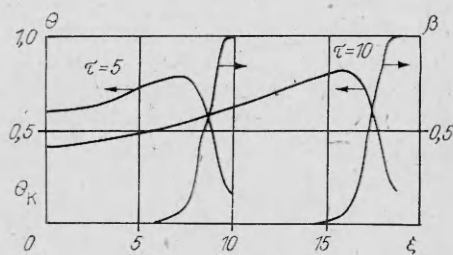


Рис. 5.

В заключение отметим, что зависимость величины β от пространственной координаты для случая $\Theta_k = \Theta_0$ и $\Theta_k \neq \Theta_0$ имеет качественные различия. Если в первом случае это плавная кривая, то во втором распределение имеет несколько ступенек.

Поступила в редакцию 21/IX 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1, 19.
2. Т. И. Ивлева, А. Г. Мержанов, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1980, 16, 2, 3.
3. A. Mineo, A. Matsuda, T. Kurosu e. a. Solid State Comm., 1973, 13, 3, 329.
4. M. Kikuchi, A. Matsuda, T. Kurosu e. a. Solid State Comm., 1974, 14, 8, 731.
5. T. Takamory, R. Messier, R. Roy. J. Material Sci., 1973, 8, 12, 1809.
6. R. Messier, T. Takamory, R. Roy. J. Material Sci., 1974, 9, 1, 159.
7. R. Messier, T. Takamory, R. Roy. Solid State Comm., 1975, 16, 3, 311.

ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ДЕТОНАЦИИ В СИСТЕМЕ ГАЗ — ПЛЕНКА С УЧЕТОМ МЕХАНИЧЕСКОГО УНОСА ГОРЮЧЕГО

С. М. Фролов, Б. Е. Гельфанд, А. А. Борисов
(Москва)

Введение

Экспериментальному исследованию детонации в системе пленка горючего — газообразный окислитель посвящено много работ, например [1—6]. В них отражены закономерности распространения детонационных волн в трубах различной геометрии в широком диапазоне начальных давлений окислителя, толщин пленки, физико-химических свойств горючего. Например в [2, 3, 6] показано, что характерная особенность детонации в таких системах состоит в значительной протяженности зоны реакции (0,1—0,3 м) по сравнению с газовой детонацией. Экспериментально обнаружено [1—3], что скорость распространения гетерогенной детонации меньше скорости гомогенной газовой детонации того же состава.

Теоретический анализ структуры детонации сопряжен с существенными трудностями из-за неоднородного течения и неоднородного энерговыделения за фронтом волны. Существующие модели [4, 5, 7, 8] позволяют оценить скорость волны, но не в состоянии предсказать длину зоны горения и некоторые особенности гетерогенной детонации. Наблюдаемое же уменьшение скорости гетерогенной детонации по сравнению с газовой объясняется потерями тепла и количества движения в зоне реакции. Другие возможные причины, такие как недогорание горючей смеси в зоне реакции, не рассматриваются.

Основываясь на предположении о ведущей роли испарения жидкого горючего в процессе смесеобразования за волной, в [4, 5, 7] получено значение длины зоны реакции ~ 1 м при стехиометрическом начальном