

В.В.Грачев, Р.В.Соловьев

ДВУХМЕРНАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА НИТРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОПТЕРЬ

Розглядається двомірна модель фільтраційного горіння пористого зразка з твердого реагенту, усі поверхні якого газонепроникні за винятком одного торця, через який здійснюється підведення газоподібного реагенту. Числовий аналіз двомірних режимів згорання з урахуванням тепловтрат через бічну поверхню показує, що поле течії газу в зразку через тепловтрати істотно неоднорідне. У вигіднішому становищі для підведення газоподібного реагенту перебувають периферійні області зразка, у той час як у центрі спостерігається дефіцит газу. У наслідок цього розподіл глибини перетворення твердого реагенту по перетину зразка є немонотонним і має максимум поблизу бічної поверхні зразка, що якісно відповідає експериментальним даним горіння порошку танталу у кварцових трубках.

Ключові слова: теоретичне моделювання, синтез нітридів, фільтраційне горіння.

Передовые керамические материалы на основе нитридов бора, кремния и алюминия, обладая целым рядом ценных эксплуатационных свойств, находят широкое применение в различных областях техники. Одним из перспективных методов получения нитридных материалов является их синтез в режиме горения порошков соответствующего элемента (B, Si, Al, Ta и др.) под давлением газообразного азота. В механизме горения таких систем важную роль играет процесс фильтрации газообразного реагента через пористое вещество к фронту реакции. Развитие современной макрокинетической теории фильтрационного горения было начато в работе [1], в которой моделировалось распространение фронта экзотермической химической реакции газ–твёрдое с образованием твердофазных продуктов. Предполагалось, что все поверхности пористого образца из твердого реагента являются газонепроницаемыми, за исключением одного торца. Инициирование реакции осуществляется на противоположном торце, и фронт горения движется по направлению к открытому торцу. Из-за потребления газа в зоне реакции возникает градиент давления, который управляет естественной фильтрацией газообразного окислителя через пористое вещество к фронту горения.

Решение задачи в [1] искалось в рамках одномерной модели в предположении низких начальных давлений газа по сравнению со стехиометрическим давлением. Было показано, что возможны два режима горения: с полным и неполным превращением твердого реагента. Был получен критерий, определяющий режим горения. В [2] результаты приближенного аналитического анализа подтверждены численными расчетами на ЭВМ. Экспериментальная проверка теоретических выводов была выполнена в [3,4] на примере горения в азоте порошка тантала, запрессованного в кварцевые трубки. Экспериментально измеренные профили глубины превращения по длине трубки [3] качественно соответствовали одномерной теории [1]. На профилях глубины превращения в поперечном сечении экспериментально были обнаружены максимумы вблизи стенок трубок [4]. Появление симметрично распо-

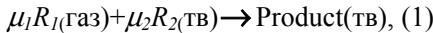
Грачев Владимир Викторович, Соловьев Роман Викторович, сотрудники Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия.

ложенных относительно оси образца максимумов глубины превращения свидетельствует о неоднородном характере процесса и диктует необходимость теоретического анализа многомерных режимов горения.

Целью данной работы является обобщение одномерной теории [1] на случай двух пространственных переменных (по длине и по радиусу трубки) с учетом теплотерь через боковую поверхность и качественное объяснение экспериментально наблюдаемых профилей глубины превращения.

Постановка задачи

Рассматривается смесь порошков твердого реагента и разбавителя, запрессованная в трубку с газонепроницаемыми стенками. Один из торцов трубки закрыт и используется для инициирования горения, а противоположный торец открыт и сообщается с атмосферой газообразного реагента. Зажигание шихты осуществляется на левом торце образца ($x=0$) кратковременным тепловым импульсом, который инициирует распространение волны горения по направлению оси $0x$ за счет тепла, выделяющегося при экзотермической реакции газ–твердое с образованием твердого продукта



где μ_1 и μ_2 – стехиометрические коэффициенты.

Для описания процессов теплопереноса, происходящих в образце при фильтрационном горении, используется система уравнений, отражающая законы сохранения энергии, массы для твердого и газообразного реагентов, уравнение состояния идеального газа и закон Дарси, описывающий течение газа в пористой среде. В безразмерных переменных двумерная система уравнений принимает вид [5]:

$$\frac{\partial[(1+c\rho+\mu\eta+c_d)\theta]}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} - \frac{\partial(c\rho_x\theta)}{\partial x} - \frac{\partial(c\rho_y\theta)}{\partial y} + \frac{c_\mu}{\gamma} \frac{\partial\eta}{\partial\tau} \quad (2)$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial\tau} + \frac{\partial(\rho_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho_y)}{\partial y} = -\mu \frac{\partial\eta}{\partial\tau} \quad (3)$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial\tau} = \gamma f(\eta) g(p) \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right), \quad (4)$$

$$v_x = -k_f \frac{\partial p}{\partial x}, \quad v_y = -k_f \frac{\partial p}{\partial y}, \quad (5)$$

$$p = \frac{\mu(1+\beta\theta)}{\mu(1+\beta\theta)}, \quad (6)$$

где

$$c = \frac{c_g}{c_s}, \quad \rho = \frac{\rho_g}{\rho_{s0}}, \quad \mu = \frac{\mu_1 M_g}{\mu_2 M_s}, \quad \eta = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_{s0}}, \quad \theta = \frac{E(T - T_b)}{RT_b^2}, \quad \beta = \frac{RT_b}{E}$$

$$T_b = T_0 + \frac{Q}{c_s c_\mu}, \quad \gamma = \frac{RT_b^2}{E(T_b - T_0)}, \quad \tau = \frac{t}{t_*}, \quad t_* = \frac{\gamma}{k_0} \exp\left(\frac{E}{RT_b}\right), \quad x_*^2 = at_*$$

$$a = \frac{\lambda}{c_s \rho_{s0}}, \quad x = \frac{X}{x_*}, \quad y = \frac{Y}{x_*}, \quad v_x = \frac{V_x t_*}{x_*}, \quad v_y = \frac{V_y t_*}{x_*}, \quad c_\mu = 1 + \mu c + c_d,$$

$$p = \frac{P}{P_*}, \quad P_* = \frac{\mu}{M_g} \rho_{s0} R_1 T_0, \quad c_d = \frac{c_d \rho_0}{c_s \rho_{s0}}, \quad k_f = \frac{k_f P_*}{a}.$$

Здесь ρ_g, ρ_s, ρ_d — масса газа, твердого реагента и разбавителя в единице объема шихты; C_g, C_s, C_d — теплоемкости газа, твердого реагента и разбавителя; M_g, M_s — молекулярные массы соответствующих реагентов, η — глубина превращения твердого реагента, T — температура; t — время; a — температуропроводность, k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R_1 — универсальная газовая постоянная R , деленная на пористость; Q — теплота реакции; P — давление; k_F — коэффициент фильтрации; v_x, v_y — компоненты скорости фильтрации газа вдоль осей $0x, 0y$; λ — эффективная теплопроводность. Индексом 0 обозначены начальные значения соответствующих величин, а со знаком * — масштабные величины. В качестве масштаба давления P^* выбрано значение, соответствующее стехиометрическому содержанию газообразного реагента в порах образца, т.е. при значении безразмерного начального давления $p_0 = 1$ в порах образца содержится необходимое количество газа для полного превращения твердого реагента. В качестве масштаба температуры T_b выбрана адиабатическая температура горения стехиометрической смеси. При численных расчетах предполагалось, что имеет место реакция первого порядка по глубине превращения и нулевого порядка по давлению:

$$f(\eta) = 1 - \eta, \quad (7)$$

$$g(p) = \begin{cases} 1, & \text{при } p > 0 \\ 0, & \text{при } p = 0 \end{cases}. \quad (8)$$

Распределения температуры, давления и глубины превращения предполагаются симметричными относительно оси x и являются функциями только двух пространственных координат x и y . Граничные условия для уравнений (2), (3) и (5), учитывающие условия инициирования горения и симметрии, можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} x = 0: \quad & \theta = \theta_i (0 < \tau \leq \tau_i), \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = 0 (\tau > \tau_i), \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \\ x = l: \quad & \theta = \theta_0, \quad p = p_0, \\ y = 0: \quad & \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0, \\ y = h: \quad & -\frac{\partial \theta}{\partial y} = \alpha(\theta - \theta_0), \quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

где θ_i — температура инициирования горения; τ_i — время действия теплового импульса, θ_0 и p_0 — температура и давление газа в окружающей среде, которые предполагаются постоянными в ходе процесса горения, α — коэффициент теплоотдачи. Начальные условия предполагают равномерное распределение температуры и давления в образце

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_0 \equiv -\frac{1}{\gamma}, \quad p = p_0, \quad \eta = 0. \quad (10)$$

Уравнения (2) — (10) представляют собой замкнутую систему, позволяющую численно рассчитать двумерные профили температуры, давления, глубины превращения и проанализировать зависимость режимов горения от параметров.

Обсуждение результатов

Экспериментальные профили глубины превращения с максимумами наблюдались для режимов горения с неполным превращением твердого реагента. Поэтому значения безразмерных параметров для проведения компьютерных расчетов выбирались таким образом, чтобы после инициирования распространялась волна горения с неполным превращением твердого реагента в зоне реакции из-за дефицита газообразного реагента, поставляемого фильтрационным потоком от открытого торца. Конкретные значения безразмерных параметров для приведенных далее иллюстраций были следующие: $\beta = 0.14$; $\gamma = 0.168$; $\mu = 0.667$; $k_f = 100$; $p_0 = 0.3$; $c = 1$; $l = 800$; $h = 500$; $\alpha = 0.02$.

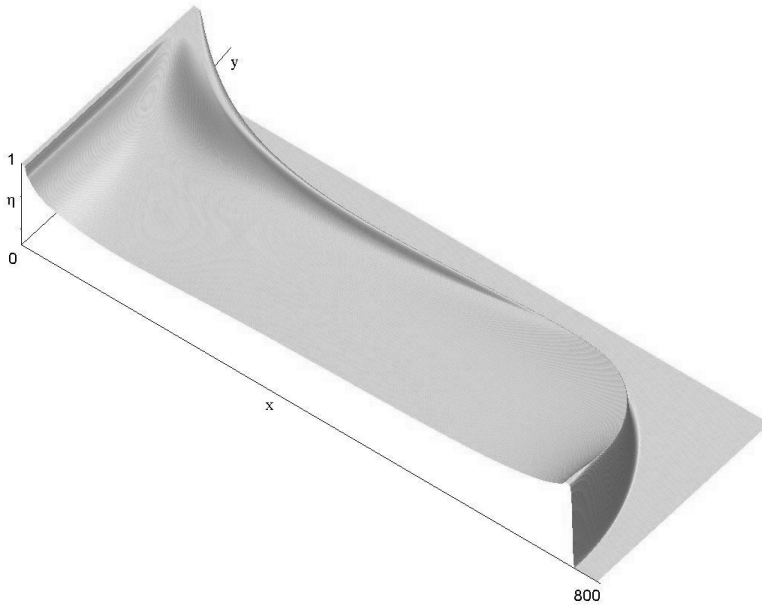


Рис.1. Профиль глубины превращения в момент достижения волной горения открытого торца.

На рис. 1 приведен профиль глубины превращения в момент достижения волной горения открытого торца. Наличие теплопотерь приводит к искривлению фронта горения и появлению слоя непрореагировавшего твердого реагента вблизи холодной стенки. На профиле давления (см. рис. 2), соответствующего тому же моменту времени, хорошо видно, что в центре, где температура достаточно высокая, газ потреблен полностью, и давление равно нулю. А вблизи стенки температура низкая, реакция не идет, газ не потребляется и давление отлично от нуля. Из-за разницы давлений газ начинает течь от стенки к центру, где газа нет, но осталось достаточно непрореагировавшего твердого реагента. И как только газ достигает области с достаточно высокой температурой, он вступает в реакцию, что и приводит к появлению максимума на профиле глубины превращения. Профиль давления дает наглядное представление о характере течения газа вдоль стенки и затекания в центральную область. Таким образом, появление максимума на профиле глубины превращения твердого реагента обусловлено поперечным подводом газа. Хотя боковые стенки являются газонепроницаемыми, но наличие теплопотерь приводит к существенно неоднородному полю течения газообразного реагента.

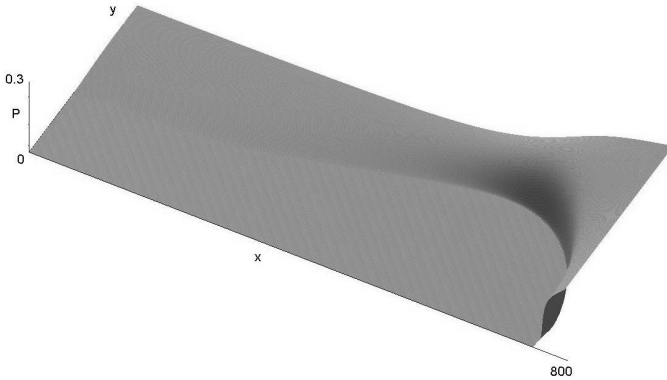


Рис.2. Профиль давления в момент достижения волной горения открытого торца.

На рис.3 приведены профили глубины превращения в поперечных сечениях для трех значений продольной координаты, равных, соответственно, четверти длины, половине длины и три четверти длины. Видно, что чем дальше сечение от открытого конца, тем больше время для распространения поперечной волны, и тем выше максимальное значение глубины превращения. Также видно, что в центре, где теплотери несущественны, глубина превращения во фронте встречной волны возрастает по длине в соответствии с одномерной теорией [1,2].

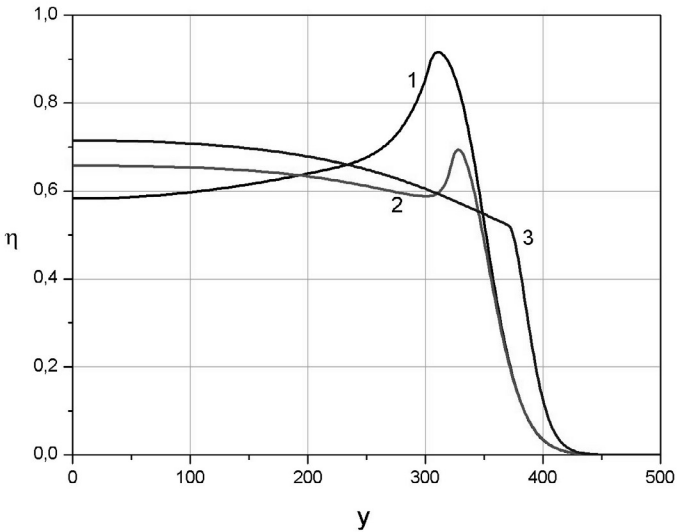


Рис. 3. Профили глубины превращения в поперечных сечениях образца в момент достижения волной горения открытого торца. Значения продольной координаты в соответствующем сечении: 1 — $x=200$; 2 — $x=400$; 3 — $x=600$.

После достижения фронтом горения открытого торца возникает обратная волна за счет непрореагировавшей части твердого компонента, оставшейся после прохождения первой волны горения. В обратной волне достигается полное превращение, по мере удаления от открытого торца скорость распространения обратной волны уменьшается из-за увеличения времени фильтрационного подвода требуемого количества газообразного реагента, и при наличии теплотери эта волна затухает.

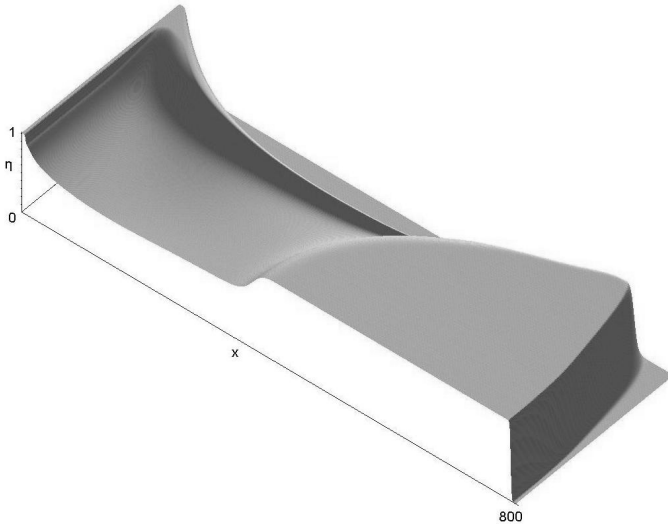


Рис. 4. Профиль глубины превращения после окончания процесса горения.

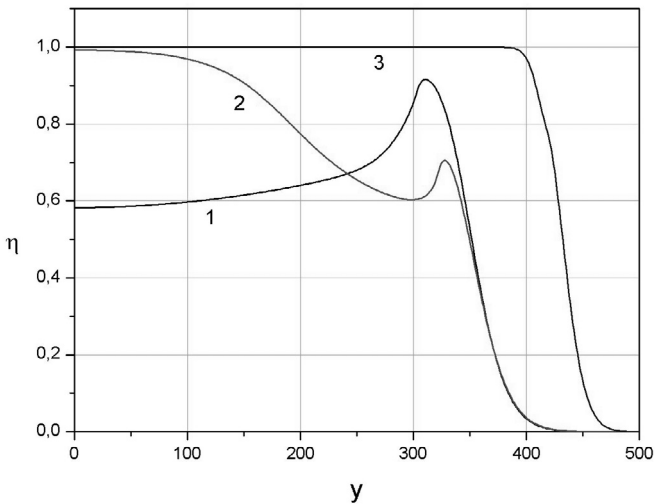


Рис. 5. Профили глубины превращения в поперечных сечениях образца после окончания процесса горения. Значения продольной координаты в соответствующем сечении: 1 – $x=200$; 2 – $x=400$; 3 – $x=600$.

На рис. 4 показан конечный двухмерный профиль глубины превращения после погасания обратной волны и окончания процесса горения, а на рис. 5 приведены соответствующие профили в тех же поперечных сечениях, что и на рис. 3. За фронтом обратной волны достигается полное превращение.

В сечении, куда обратная волна не дошла, профиль практически не изменился. В среднем сечении наблюдается частичная трансформация профиля: на оси достигается почти полное превращение, и далее переход к участку, сохранившемуся после первой волны. Полученные при численных расчетах профили глубины превращения в поперечном сечении за фронтом первой и обратной волны качественно совпадают с экспериментальными профилями [4], построенными по данным химического анализа.

Заключение

В данной работе дано обобщение одномерной теории квазистационарных режимов фильтрационного горения [1,2] на случай двух пространственных переменных с учетом теплопотерь через боковую поверхность. Анализ двумерных режимов горения показывает, что, несмотря на газонепроницаемость боковой поверхности, поле течения газа в образце существенно неодномерное. В более выгодном положении для подвода газообразного реагента находятся периферийные области образца, в то время как в центре наблюдается дефицит газа. Следствием этого является немонотонное по сечению распределение глубины превращения твердого реагента с максимумом вблизи боковой поверхности образца. Рассчитанные теоретические профили качественно совпадают с экспериментально наблюдаемыми при горении тантала в азоте [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ по поддержке ведущих научных школ (код гранта НШ–5258.2008.3).

Рассматривается двухмерная модель фильтрационного горения пористого образца из твердого реагента, все поверхности которого являются газонепроницаемыми за исключением одного торца, через который осуществляется подвод газообразного реагента. Численный анализ двумерных режимов горения с учетом теплопотерь через боковую поверхность показывает, что поле течения газа в образце из-за теплопотерь существенно неодномерное. В более выгодном положении для подвода газообразного реагента находятся периферийные области образца, в то время как в центре наблюдается дефицит газа. Вследствие этого распределение глубины превращения твердого реагента по сечению образца является немонотонным и имеет максимум вблизи боковой поверхности образца, что качественно соответствует экспериментальным данным по горению порошка тантала в кварцевых трубках.

Ключевые слова: теоретическое моделирование, синтез нитридов, фильтрационное горение.

It is considered two-dimensional model of porous sample filtration combustion of solid agent where all surfaces are gasproof except one butt end which serves as a mean for gaseous agent inputting. Two-dimensional combustion numerical analysis with an allowance for heat losses through lateral surface shows that the gas flow field into the sample isn't essentially one-dimensional because of the heat losses. Peripheral sample areas have the superior position for inputting gaseous agent while gas deficiency exists in the centre.

Keywords: theoretical modeling, nitride synthesis, filtration combustion

1. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Режимы послойного фильтрационного горения пористых металлов // Доклады АН СССР. — 1974. — 215, №3. — С. 612-615.
2. Алдушин А. П., Ивлева Т.П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К.Г. Распространение фронта горения в пористых металлических образцах при фильтрации окислителя // Процессы горения в химической технологии и металлургии. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. — С. 245-252.
3. Питюлин А.Н., Щербаков В.А., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. О закономерностях и механизме послойного фильтрационного горения металлов // Физика горения и взрыва. — 1979. — 15, № 4. — С. 9-17.
4. А.Н. Питюлин Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с фильтрационным подводом реагирующего газа (на примере системы тантал — азот). Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980.
5. Грачев В.В., Ивлева Т.П. Двумерные режимы фильтрационного горения // Физика горения и взрыва. — 1999. — 35, № 2. — С. 16-22.