

УДК 536.46

## БЕЗГАЗОВОЕ ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫХ СЛОЕВ

В. Г. Прокофьев<sup>1</sup>, В. К. Смоляков<sup>2</sup><sup>1</sup>Томский государственный университет, 634050 Томск, pvg@ftf.tsu.ru<sup>2</sup>Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск

Проведено численное моделирование безгазового горения образца в виде комбинации термически сопряженных плоских слоев, состоящих из двух смесей различной химической активности, — модель химической печи. Установлены критические условия горения в зависимости от соотношения объемов смесей в образце или содержания продуктов реакции. Определены время, скорость и режимы горения слоевой композиции в зависимости от объемного содержания смесей, толщины и количества слоев. Рассмотрено распространение волны горения с учетом «гомогенизации» образца при уменьшении толщины слоев при фиксированной концентрации компонентов.

Ключевые слова: безгазовое горение, термически сопряженные слои, химическая печь.

DOI 10.15372/FGV20160108

### ВВЕДЕНИЕ

Формирование образца в виде пакета термически сопряженных слоев реагентов безгазового состава позволяет проводить синтез в системах, не способных к самостоятельному горению. Для обеспечения полноты синтеза необходимо регулировать подбор реагентов в смежных слоях, чередуя слои-доноры (СД), являющиеся источниками тепла, и акцепторные слои (АС), потребляющие тепло [1]. В зависимости от способа иницирования горения различают два типа формирования образца в виде слоевого пакета — вертикальный и горизонтальный [2]. В первом случае горение образца, представляющего собой периодически повторяющуюся комбинацию слоев, можно моделировать в одномерном приближении [3]. Волна горения распространяется перпендикулярно плоскости слоев вдоль оси симметрии образца. Во втором случае зажигание всех или нескольких слоев происходит одновременно и волна горения распространяется параллельно контактными поверхностями слоев. В этом случае для описания горения необходимо использовать двух- или трехмерные модели [4, 5]. Такой способ формирования шихты реакционных компонентов в виде слоевого пакета, позволяющий синтезировать материал для низкоэкзо-

термической или даже эндотермической смеси, называют химической печкой [1]. Сочетание слоев должно быть оптимальным, так как горение массивного вспомогательного слоя может приводить к плавлению продуктов синтеза в основном слое и к механическому разрушению всего слоевого пакета [2].

Горению разнообразных наноструктурных гетерогенных систем, в том числе многослойных нанопленок, посвящен обзор [6]. Отмечено, что скорость горения нанопленок в целом значительно выше, чем соответствующих порошковых систем, что связано с большой поверхностью контакта реагентов и изменением масштаба массопереноса.

Предметом исследования в данной работе является безгазовое горение образца в виде многослойного пакета, состоящего из высококалорийных слоев-доноров и инертных либо химически активных низкокалорийных внутренних слоев-акцепторов при наличии внешнего теплоотвода. Основная задача исследования — в двумерной постановке выявить характерные режимы горения и синтеза продуктов в зависимости от параметров слоевых композиций.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается безгазовое горение плоского многослойного пакета прямоугольного сечения. Слои чередуются, донорный слой прилежит к акцепторному, образуя пару толщиной  $u_l$ . Параметры и состав таких слоевых

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 10.1329.2014/К).

© Прокофьев В. Г., Смоляков В. К., 2016.

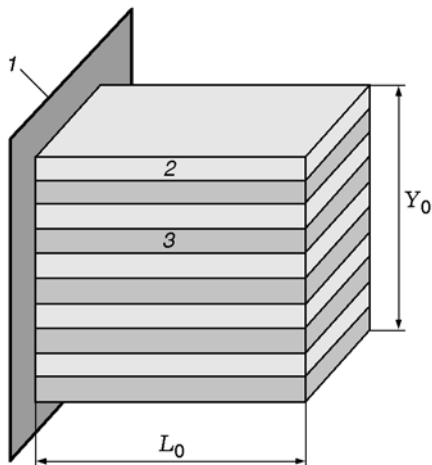


Рис. 1. Структура образца:

1 — накалившая поверхность, 2 — слой-доноры, 3 — акцепторные слои

пар транслируется по всей толщине образца. Внутренний слой характеризуется однородной структурой. Образец такой слоевой композиции имеет плоскость симметрии, что позволяет уменьшить вдвое расчетную область. Через внешний слой идет тепловое взаимодействие слоевого пакета с окружающей средой по закону Ньютона. Зажигание осуществляется при одновременном кратковременном контакте всех слоев образца с накаливающей поверхностью в плоскости, перпендикулярной плоскости симметрии образца, что соответствует горизонтальной форме слоевого пакета по классификации, предложенной в [2]. Противоположная плоскости зажигания поверхность образца теплоизолирована. Для синтеза слоевых гетерогенных систем и функционально-градиентных материалов характерно непрерывное изменение компонентов смеси, которое определяет непрерывное или кусочно-непрерывное распределение теплофизических и химико-кинетических параметров в образце. На рис. 1 представлена модельная схема структуры образца и организации его горения.

Математическая модель в двумерной плоскосимметричной постановке, записанная в безразмерном виде, включает в себя уравнения теплопроводности:

$$\xi_0 + (j-1)\xi_l < \xi < j\xi_l:$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\gamma_1} \frac{\partial \eta_1}{\partial \tau}, \quad (1)$$

$$(1-j)\xi_l < \xi < (1-j)\xi_l + \xi_0:$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = \delta \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial z^2} + \delta \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \xi^2} + \frac{\Omega}{\gamma_2} \frac{\partial \eta_2}{\partial \tau}, \quad (2)$$

уравнения химической кинетики:

$$\xi_0 + (j-1)\xi_l < \xi < j\xi_l:$$

$$\frac{\partial \eta_1}{\partial \tau} = \gamma_1 (1 - \eta_1) \exp \frac{\theta_1}{1 + \beta \theta_1}, \quad (3)$$

$$(1-j)\xi_l < \xi < (1-j)\xi_l + \xi_0:$$

$$\frac{\partial \eta_2}{\partial \tau} = \gamma_2 (1 - \eta_2) \exp \frac{\sigma \theta_2}{1 + \beta \theta_2}. \quad (4)$$

Краевые условия:

$$\tau \leq \tau_{ign}: \quad \theta_i(0, \xi, \tau) = 0, \quad (5)$$

$$\tau > \tau_{ign}: \quad \frac{\partial \theta_i(0, \xi, \tau)}{\partial z} = 0,$$

$$\xi = \xi_0 + (j-1)\xi_l, \quad \xi = j\xi_l:$$

$$\theta_1 = \theta_2, \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = \Lambda \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \theta_i(L, \xi, \tau)}{\partial z} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \theta_1(z, Y, \tau)}{\partial \xi} + \alpha_t [\theta_1(z, Y, \tau) - \theta_0] = 0,$$

$$\theta_i(z, \xi, 0) = \theta_0, \quad \eta_i(z, \xi, 0) = 0, \quad i = 1, 2. \quad (8)$$

Здесь индекс  $i = 1$  относится к донорному слою,  $i = 2$  — к акцепторному. Индексом  $j = 1, \dots, N$  обозначен номер слоевой пары акцептор — донор, где  $N = Y_0/y_l$  — количество пар в расчетной области. Введены следующие переменные и параметры, традиционные для задач безгазового горения:

$$\gamma_1 = \frac{c_1 RT_*^2}{Q_1 E_1}, \quad \gamma_2 = \frac{K_2(T_*)}{K_1(T_*)} \gamma_1, \quad \beta = \frac{RT_*}{E_1},$$

$$\theta = \frac{(T - T_*)E_1}{RT_*^2}, \quad \theta_0 = \frac{(T_0 - T_*)E_1}{RT_*^2}, \quad \Lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1},$$

$$\delta = \frac{\lambda_2 c_1 \rho_1}{\lambda_1 c_2 \rho_2}, \quad z = \frac{x}{x_*}, \quad \xi = \frac{y}{x_*}, \quad \xi_0 = \frac{y_0}{x_*},$$

$$\xi_l = \frac{y_l}{x_*}, \quad t_* = \frac{c_1 R T_*^2}{Q_1 E_1 K_1(T_*)}, \quad x_* = \sqrt{\frac{\lambda_1 t_*}{c_1 \rho_1}},$$

$$\sigma = \frac{E_2}{E_1}, \quad \Omega = \frac{Q_2 K_2(T_*) c_1}{Q_1 K_1(T_*) c_2} \gamma^2, \quad \alpha t = \frac{\alpha x_*}{\lambda_1},$$

$$\tau = \frac{t}{t_*}, \quad \tau_{ign} = \frac{t_{ign}}{t_*}, \quad Y = \frac{Y_0}{x_*}, \quad L = \frac{L_0}{x_*}.$$

Здесь  $L_0, Y_0$  — размеры образца;  $y_0$  — толщина АС;  $y_l - y_0$  — толщина СД;  $T_i$  — температура;  $T_* = T_0 + Q_1/c_1$  — масштабная температура, за которую принята адиабатическая температура горения АС;  $T_0$  — температура окружающей среды и начальная температура образца;  $\eta_i$  — глубина превращения;  $c_i$  — удельная теплоемкость;  $\lambda_i$  — коэффициент теплопроводности;  $\rho_i$  — плотность;  $Q_i$  — тепловой эффект реакции;  $t$  — время;  $x, y$  — пространственные координаты;  $K_i(T)$  — константа скорости реакции;  $E_i$  — энергия активации;  $R$  — универсальная постоянная;  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи от поверхности образца в окружающую среду;  $t_{ign}$  — время действия источника внешнего нагрева.

Численное решение приведенной системы уравнений получено методом покоординатного расщепления с использованием неявной схемы. Для аппроксимации тепловых потоков применялись центральные разности. Расчеты выполнены на равномерной сетке с шагом по времени 0.2 и по пространству 0.5. Аппроксимационная сходимость проверялась сгущением узлов расчетной сетки. Линейная скорость горения вычислялась как проекция на ось  $z$  скорости перемещения точки, в которой глубина превращения составляла  $\eta_i = 0.5$  в центральном сечении каждого слоя, параллельном оси  $z$ . Погрешность при вычислении времени горения образца с наименьшим ( $N = 1$ ) и наибольшим ( $N = 6$ ) числом пар донорного и акцепторного слоев не превышала 0.8 %. Время контакта образца с накаленной поверхностью во всех расчетах принималось равным  $\tau_{ign} = 500$ .

### СИСТЕМА С ИНЕРТНЫМИ ВНУТРЕННИМИ СЛОЯМИ

Рассматривается горение слоевого пакета, в котором акцепторные слои состоят из продуктов горения шихты донорного слоя. Разбавление реакционноспособной шихты продукта-

ми горения, с одной стороны, является эффективным способом снижения температуры горения, с другой — приводит к дестабилизации распространения фронта горения. В таких условиях АС следует рассматривать как неоднородность, препятствующую распространению волны горения. Масштаб неоднородности равен толщине АС  $y_0$ . Горящий образец периодически разбавляется продуктами реакции. Степень разбавления  $\varepsilon = y_0/y_l$  фиксирована и равна 0.25. При концентрации инерта более 30 % образец с  $N > 1$  полностью не сгорает, на определенной глубине распространение волны горения тормозится до полной ее остановки. Здесь варьируемой величиной является толщина инертного АС. Цель такого исследования — определение зависимости скорости и режима горения слоевого пакета от масштаба неоднородности. Известно [3], что при горении вертикального слоевого пакета при 10%-м разбавлении инертном (одномерное распространение волны горения) наблюдается установившийся колебательный режим, подстраивающийся к колебаниям распределения исходного состава в образце. Горение двухслойного образца ( $N = 1$ ) проходит в стационарном режиме, инертный внутренний слой при выбранных параметрах не оказывает существенного воздействия на скорость фронта при  $\varepsilon \leq 0.3$ . Ситуация меняется с увеличением количества слоев. При  $N = 2$  реализуется нестационарный режим горения с сильными пульсациями скорости горения СД (рис. 2). Время горения слоевого пакета увеличивается на 38 % по сравнению с горением двухслойного образца ( $N = 1$ ) с тем же содержанием инерта. Снижение скорости горения обусловлено увеличением площади теплового контакта между инертными и активными слоями. Увеличение числа слоев (уменьшение масштаба неоднородности) при  $N = 3$  и 4 приводит к росту частоты колебаний и снижению скорости горения. Дальнейшая «гомогенизация» образца — уменьшение толщины слоев ( $N = 5$  и 6) — стабилизирует горение, реализуется квазистационарный режим с низкой скоростью горения (см. рис. 2).

Другой важной целью в рамках задачи о разбавлении шихты инертном является определение критических условий горения слоевого пакета в зависимости от степени разбавления продуктами горения  $\varepsilon$  и масштаба неоднородности — толщины инертного АС. Горение

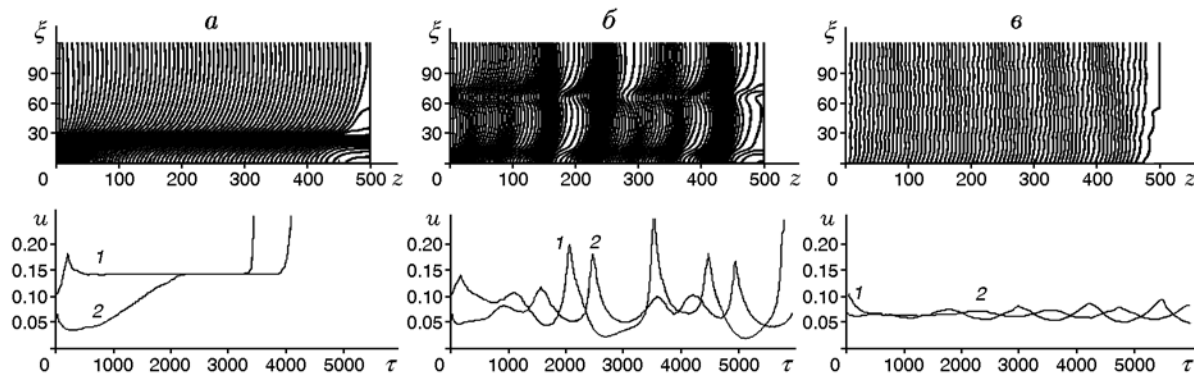


Рис. 2. Положения фронта горения в различные моменты времени с интервалом  $\Delta\tau$  и скорость горения  $u(\tau)$  в слоях:

*a* —  $N = 1$ ,  $\Delta\tau = 50$ ; *б* —  $N = 2$ ,  $\Delta\tau = 50$ ; *в* —  $N = 6$ ,  $\Delta\tau = 100$ ; 1 — слой-доноры,  $\xi = 0$ , 2 — акцепторные слои,  $\xi = 110$ ;  $\Omega = 0$ ,  $\theta_0 = -6$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\alpha_t = 0.01$ ,  $Y = 120$ ,  $\varepsilon = 0.25$ ,  $L = 500$

двухслойной системы, как отмечено выше, отличается от горения многослойной композиции. Теплоотвод из зоны горения внешнего донорного слоя осуществляется только в плоскости  $y = y_0$ , что соответствует слабой тепловой связи между слоями. Увеличение количества слоев приводит, с одной стороны, к появлению дополнительных поверхностей теплообмена между слоями, с другой — к уменьшению толщин активного и инертного слоев. Результаты расчетов показали, что при  $N \geq 2$ , т. е. независимо от количества слоев, критическое содержание продуктов горения в слоевой композиции соответствует значению  $\varepsilon = 0.3$ .

В [4] для двухслойной системы из горючего и инертного слоев показана возможность неединственности режима горения и приведен критерий ее существования. Экспериментально обнаружить неединственность не удалось [7]. В настоящей работе получить неединственность скорости и температуры горения также не удалось. Реализуются только высокотемпературные режимы. Основная причина — вырождение волнового распространения химического превращения при уменьшении температуры. В рамках рассматриваемой модели, как и в реальных условиях, этот фактор отягощается увеличением теплопотерь в окружающую среду.

### СИСТЕМА С АКТИВНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ

Для успешного синтеза материалов методом химической печи необходимо чередовать высоко- и низкоэкзотермические слои. Тепло-

проводность и химическая активность СД выше, чем у АС, что обеспечивает высокую скорость нагрева последних. Основные результаты получены при следующих размерах образца и параметрах акцепторного слоя:  $L = 500$ ,  $Y = 120$ ,  $\theta = -6.5$ ,  $\gamma_2 = 1.0$ ,  $\sigma = 1.2$ ,  $\Lambda = 0.5$ ,  $\delta = 1.0$ ,  $\Omega = 0.5$ ,  $\alpha_t = 0.01$ ,  $\beta = 0.1$ , характерных для синтеза материалов методом химической печи. Горение всех слоев в зависимости от толщины происходит одновременно или с отставанием для АС.

Увеличение числа слоев композиции и связанное с этим усиление теплового взаимодей-

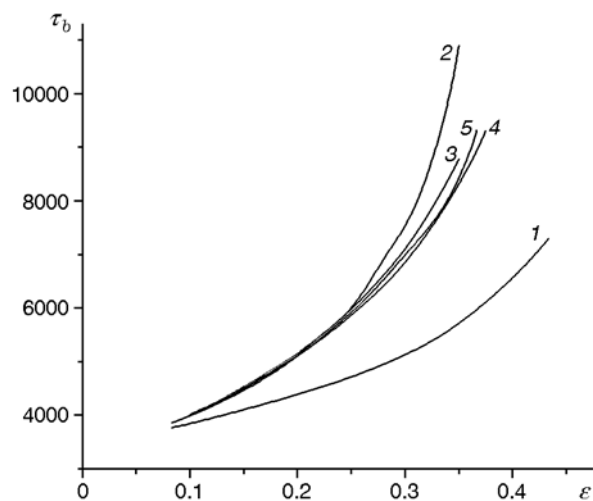


Рис. 3. Время горения образца в зависимости от соотношения объемов акцепторных и донорных слоев и количества пар этих слоев:

1 —  $N = 1$ , 2 —  $N = 2$ , 3 —  $N = 3$ , 4 —  $N = 4$ , 5 —  $N = 5$

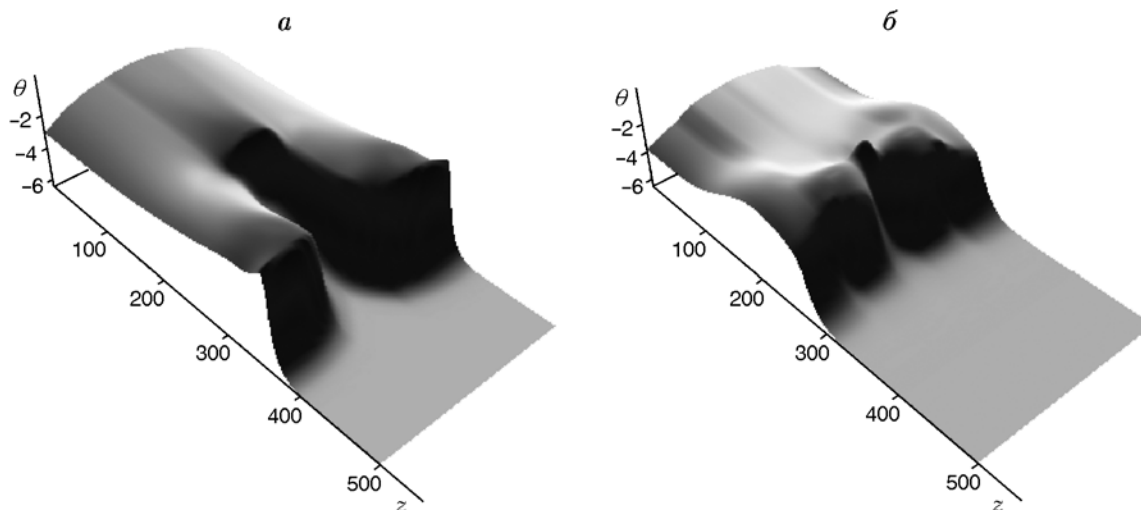


Рис. 4. Поле температуры:  
 а —  $N = 1$ ,  $\tau = 3100$ ; б —  $N = 2$ ,  $\tau = 5000$

ствия между слоями приводят к смене ранее обнаруженных для двухслойной композиции режимов горения [5]. Наибольшее отличие процессов горения слоевой композиции по скорости распространения фронта и по полному времени сгорания наблюдается при переходе от двухслойной структуры образца ( $N = 1$ ) к четырехслойной ( $N = 2$ ) при значительной концентрации акцепторной смеси в образце:  $\varepsilon > 0.3$  (рис. 3). При  $\varepsilon < 0.1$  образец горит как однородный. Появление двух дополнительных контактных поверхностей теплообмена при  $N = 2$  способствует усилению теплообмена между слоями. С другой стороны, толщина АС  $\xi_0 > 20$  ( $N = 2$ ) сравнима с толщиной прогреваемого слоя, что определяет инерционность прогрева АС теплом от горения СД. Режим горения меняется со стационарного ( $N = 1$ ) на нестационарный ( $N = 2$ ). Увеличение количества слоев  $2 \leq N \leq 6$  приводит к «гомогенизации» образца. Толщина АС становится много меньше толщины прогреваемого слоя, и на скорость горения влияет только концентрация смеси АС в образце (кривые 2–5 на рис. 3). Вблизи предела горения  $\varepsilon = 0.35$  при  $N > 1$  реализуется, по терминологии работы [5], режим управления. Фронты горения, распространяющиеся по акцепторным и донорным слоям, образуют один общий фронт (рис. 4, б).

Возможно другое чередование слоев в образце ( $N = 1$ ): донорный в центре и акцепторный на границе с окружающей средой. При

такой компоновке вблизи концентрационных пределов скорость горения слоевой композиции увеличивается на 8.2 % ( $\varepsilon = 0.42$ ) за счет стабилизации горения (по сравнению с данными рис. 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для систем с инертными слоями в зависимости от количества слоев найдены стационарные и нестационарные режимы горения. С увеличением количества слоев возможен переход от одного стационарного режима горения к другому через промежуточный нестационарный режим. Критическое содержание инертного вещества (продукта горения), при котором многослойная система не горит, составляет примерно 30 %.

Для систем с химически активными слоями характеристики горения сильно зависят от количества и состава низкоэкзотермической смеси и числа слоев. Отличие характеристик горения двухслойных композиций от многослойных наиболее заметно в случае значительной концентрации низкоэкзотермической смеси. При этом возможен переход от стационарного режима горения к нестационарному, что связано с изменением соотношения между толщинами прогреваемого и акцепторного слоев. При дальнейшем увеличении числа слоев и неизменной общей толщине образца происходит «гомогенизация» системы. Фронты горения во всех слоях образуют единый фронт.

Показано, что существует оптимальное соотношение объемов (массы) слоев, при котором синтез во внутренних слоях при наличии внешних теплопотерь проходит полностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Мержанов А. Г.** Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 2010. — Т. 434, № 4. — С. 489–492.
2. **Ксандопуло Г. И., Байдельдинова А. Н.** Горение в системе сопряженных слоев и высокотемпературный синтез материалов // Журн. прикл. химии. — 2004. — Т. 77, вып. 3. — С. 370–374.
3. **Фирсов А. Н., Шкадинский К. Г.** Нестационарные режимы горения безгазовых конденсированных веществ, периодически разбавленных инертными добавками // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 6. — С. 93–98.
4. **Ивлева Т. П., Кришеник П. М., Шкадинский К. Г.** Неединственность установившегося режима горения безгазовых смесевых составов // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 4. — С. 87–90.
5. **Писклов А. В., Прокофьев В. Г., Смоляков В. К.** Безгазовое горение слоевого пакета в неадиабатических условиях // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2006. — № 5. — С. 102–108.
6. **Рогачев А. С.** Волны химических реакций в многослойных нанопленках // Успехи химии. — 2008. — Т. 77, № 1. — С. 22–38.
7. **Маслов В. М., Воюев С. И., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** О роли дисперсных разбавителей в процессах безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 4. — С. 74–80.

*Поступила в редакцию 10/X 2014 г.*