

УДК 536.46:546

ВОЛНА ГОРЕНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ПРИ НАЛИЧИИ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЕ

И.М. КОТИН

(Витебский филиал УО ФПБ МИТСО, Витебск)

Рассмотрено влияние постоянного электрического тока на параметры волны горения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Принято во внимание влияние тока на диффузионный массоперенос в реакционной среде (электродиффузия), джоулев нагрев; учтен также теплоотвод с поверхности образца. Показано, что с увеличением джоулева нагрева возрастают скорость и температура горения; увеличение скорости электродиффузии приводит к росту скорости горения, температура горения почти неизменна. Установлено, что увеличение как скорости электродиффузии, так и джоулева нагрева повышает предел горения по теплоотводу.

Введение. Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать широкий спектр материалов. Свойства синтезированных материалов зависят не только от состава исходной шихты, но и от условий синтеза. К последним, в частности, можно отнести скорость горения и максимальную температуру в волне горения. Наличие внешних воздействий в СВС-процессе [1, 2] приводит к изменению этих условий синтеза.

В представленной работе исследуется влияние постоянного электрического тока, пропускаемого через образец, на скорость горения и максимальную температуру горения.

Тепловой эффект переменного электрического тока промышленной частоты рассмотрен, например, в работах [3, 4]. В [4] экспериментально показано, что наличие переменного тока в образце вызывает стационарное горение смесей, в обычных условиях не горящих, например, Si–C. Установлено также, что скорость горения линейно возрастает с увеличением приложенного к образцу напряжения.

В [5] проведено теоретическое рассмотрение распространения волны горения с учетом джоулева нагрева, использованы данные для системы Si–C. Полученные теоретические зависимости качественно совпали с экспериментальными данными. Отметим, что принималась в расчет температурная зависимость тепловых параметров исходных компонентов шихты и продукта реакции.

В работах [6, 7] принято во внимание влияние постоянного тока на диффузионный массоперенос (электродиффузия) в процессе горения, джоулевым нагревом пренебрегали. В модели среды [6] из независимых диффузионных пар (ДП) показано, что при возрастании тока скорость горения уменьшается, а начиная с некоторого порогового значения, уменьшается и температура горения. Последний эффект связан с неполнотой реагирования смеси из-за отсутствия связи между ДП. В модели среды из взаимодействующих ДП показано [7]: рост электрического тока приводит к увеличению скорости горения, температура горения при этом не изменяется. Возрастание скорости горения обусловлено увеличением под действием тока скорости реагирования в единице объема среды.

Основная часть. В данной работе учитываем электродиффузию и джоулев нагрев. Перейдем к описанию модели реакционной среды. Полагаем, что среда состоит из плоских одинаковых по размеру и составу ДП только двух по отношению к направлению тока ориентаций:

- 1) положительная – ток максимально ускоряет диффузионный массоперенос;
- 2) отрицательная – ток максимально замедляет диффузионный массоперенос.

В среде ДП различных ориентаций чередуются и плотно прижаты друг к другу, образуя длинные цилиндры. Образующие этих цилиндров параллельны образующим всего цилиндрического образца радиуса r . Постоянный электрический ток пропускается через образец вдоль его оси. Учтем также теплоотдачу с боковой поверхности образца (коэффициент теплоотдачи α).

Система уравнений, описывающая распространение стационарной волны горения, имеет вид:

$$u \frac{dT}{dx} = \kappa \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{Qu}{2c_p \rho} \frac{d}{dx} (\eta_+ + \eta_-) + j^2 \left[(2 - \eta_+ - \eta_-) / \sigma_i + (\eta_+ + \eta_-) / \sigma_f \right] / 2c_p \rho - 2\alpha (T - T_0) / r \rho c_p;$$

$$u \frac{d\eta_+}{dx} = k_0 \exp[-E/RT] (\eta_+^{-1} + T_e/T); \quad (1)$$

$$u \frac{d\eta}{dx} = k_0 \exp[-E/RT] (\eta^{-1} - T_e/T),$$

с граничными условиями:

$$x \rightarrow -\infty: T = T_{00}, \eta_+ = \eta_- = 0; x \rightarrow \infty: \frac{dT}{dx} = 0;$$

$$\frac{d\eta_+}{dx} = \frac{d\eta_-}{dx} = 0,$$

где u – скорость волны горения; T – температура; κ – коэффициент температуропроводности; $c_p(\rho)$ – плотность (удельная теплоемкость) среды; x – координата (направлена против u); η_+ (η_-) – степень превращения в положительных (отрицательных) ДП; j – плотность тока; σ_i (σ_f) – проводимость исходных реагентов (конечных продуктов); Q – тепловой эффект реакции в единице объема; k_0 – предэкспонент; E – энергия активации; R – газовая постоянная; $T_e = |je^*/\sigma_f|lc'/k_B\Delta c$; l – толщина ДП; c' – левая по концентрации граница растущей фазы; Δc – ширина ее области гомогенности; k_B – постоянная Больцмана; T_0 – температура окружающей газовой среды; e^* – эффективный заряд ионов наиболее подвижного компонента в промежуточной фазе.

Отметим, что здесь имеется в виду диффузионный перенос ионов компонентов при наличии электрического тока в среде – электродиффузия. Электрический же ток обусловлен в подавляющей своей части движением электронов и дырок в среде. Воздействие электрического поля на диффундирующие ионы определяется двумя факторами [8]:

- 1) непосредственным действием поля на заряд иона;
- 2) силой «электронного ветра».

Последняя связана с взаимодействием движущихся носителей тока с ионами. Наличие обоих факторов феноменологически учитывается введением для ионов эффективного заряда e^* , который, как правило, не совпадает с истинным. Эффективный заряд определяется либо экспериментально [9], либо оценивается теоретически [8]. Приведем вывод слагаемого, описывающего джоулев нагрев, и определение T_{00} .

Для получения вида джоулевого источника тепла рассмотрим две контактирующие диффузионные пары разной ориентации, через которые, как через последовательно соединенные резисторы, проходит постоянный ток с плотностью j . Пусть к данному моменту времени в положительной (отрицательной) ДП образовался слой продукта толщиной x_+ (x_-). Тогда мощность тепловыделения в обеих ДП такова:

$P = I^2 R_e$, где суммарное сопротивление двух ДП равно $R_e = (\sigma_i S)^{-1}(2l - x_+ - x_-) + (\sigma_f S)^{-1}(x_- + x_+)$; S – площадь сечения ДП.

Мощность тепловыделения в единице объема определяем следующим образом:

$$q = (2lS)^{-1} P = 0,5 j^2 [(2 - \eta_+ - \eta_-) / \sigma_i + (\eta_+ + \eta_-) / \sigma_f].$$

Здесь $\eta_{\pm} = x_{\pm} / l$ – степени превращения в соответствующих ДП, $j = I / S$. Этот источник используется в (1).

Температура, установившаяся в исходной шихте (при $x \rightarrow -\infty$) и в продуктах реакции (при $x \rightarrow \infty$) при наличии джоулевого нагрева, определяется из (1) при условиях $\eta_{\pm} = 0$ и $\eta_+^* + \eta_-^* = 2$ соответственно. Получаем

$$T_{00} = T_0 + rj^2 / (2\alpha\sigma_i) \text{ и } T_{0*} = T_0 + rj^2 / (2\alpha\sigma_f).$$

Вывод второго и третьего уравнений из (1), а также T_e представлены в работе [6].

Введем безразмерные переменные и параметры:

$$-\Theta = T c_p \rho / Q, \beta = QR / (c_p \rho E), z = x(k_0 / \kappa)^{1/2};$$

$$-\Omega^2 = u^2 / (k_0 \kappa);$$

$$-\Theta_0 = T_0 c_p \rho / Q;$$

$$-\Theta_{00} = T_{00} c_p \rho / Q;$$

$$-\Theta_e = T_e c_p \rho / Q;$$

$-\Theta_{0*} = T_{0*} c_p \rho / Q$ (T_{0*} – температура, установившаяся в продуктах реакции ($x \rightarrow \infty$) при наличии джоулева нагрева: $T_{0*} = T_0 + rj^2 / (2\alpha\sigma_f)$);

$$-A = 2\alpha / (c_p \rho r k_0);$$

$$-J = 0,5(\Theta_{00} - \Theta_{0*}).$$

В этих переменных система (1) запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \Omega \frac{d\Theta}{dz} = \frac{d^2\Theta}{dz^2} + 0,5\Omega \frac{d}{dz}(\eta_+ + \eta_-) - A[\Theta - \Theta_{00} + J(\eta_+ + \eta_-)]; \\ \Omega \frac{d\eta_+}{dz} = \exp[-(\beta\Theta)^{-1}](\eta_+^{-1} + \Theta_e / \Theta); \\ \Omega \frac{d\eta_-}{dz} = \exp[-(\beta\Theta)^{-1}](\eta_-^{-1} - \Theta_e / \Theta), \end{cases} \quad (2)$$

с граничными условиями:

$$z \rightarrow -\infty: \Theta = \Theta_{00}, \eta_+ = \eta_- = 0;$$

$$z \rightarrow \infty: \frac{d\Theta}{dz} = 0; \frac{d\eta_+}{dz} = \frac{d\eta_-}{dz} = 0.$$

Для решения системы (2) воспользуемся приближением бесконечно узкой зоны реакции [10]. Тогда считаем, что реагирование и, следовательно, тепловыделение происходят в узкой области вблизи $z = 0$. Функция тепловыделения (см. (2)) имеет вид:

$$W(\Theta, \eta_+, \eta_-) = 0,5 \exp[-(\beta\Theta)^{-1}] (\eta_+^{-1} + \eta_-^{-1}),$$

и удовлетворяет условию

$$\int_{-\infty}^{\infty} W dz = 0,5\Omega (\eta_+^* + \eta_-^*), \quad (3)$$

где η_+^* (η_-^*) – конечная степень превращения в положительных (отрицательных) ДП.

В работе [7] показано, что для модели среды из взаимодействующих ДП можно принять

$$\eta_+^* + \eta_-^* = 2. \quad (4)$$

Поскольку область реагирования локализована вблизи $z = 0$, то в соотношении (3) можно положить верхний предел интегрирования равным нулю, что с учетом (4) дает

$$\int_{-\infty}^0 W dz = \Omega. \quad (5)$$

Принимая во внимание узость области реагирования и соотношение (4), из первого уравнения системы (2), получаем условие на скачок производной от температуры при $z = 0$:

$$\left(\frac{d\Theta}{dz} \Big|_{-0} - \frac{d\Theta}{dz} \Big|_{+0} \right) = \Omega. \quad (6)$$

Уравнение теплопроводности из (2) вне области реагирования имеет вид:

$$\Omega \frac{d\Theta}{dz} = \frac{d^2\Theta}{dz^2} - A(\Theta - \Theta_{00}) \text{ при } z < 0;$$

$$\Omega \frac{d\Theta}{dz} = \frac{d^2\Theta}{dz^2} - A(\Theta - \Theta_{0*}) \text{ при } z > 0,$$

решения которого с учетом граничных условий из (2) следующие:

$$\Theta(z < 0) = \Theta_{00} + (\Theta_c - \Theta_{00})e^{v_+ z}, \quad \Theta(z > 0) = \Theta_{0*} + (\Theta_c - \Theta_{0*})e^{v_- z}. \quad (7)$$

Здесь $v_{\pm} = \frac{\Omega \pm \sqrt{\Omega^2 + 4A}}{2}$; Θ_c – температура горения, достигаемая при $z = 0$.

Из (6) с учетом (7) и вида v_{\pm} получаем

$$(\Theta_c - \Theta_{00} + J)\sqrt{\Omega^2 + 4A} = (1 + J)\Omega. \quad (8)$$

Заметим, что величина J управляет отношением тепловых потоков из зоны реакции в реагенты и продукты реакции. Чем величина J больше, тем это отношение меньше.

Обратимся к последним двум уравнениям из (2). Разложим экспоненциальные множители в правых частях вплоть до первого порядка по z вблизи $z = 0$. Для этого воспользуемся разложением Франк – Каменецкого и $\Theta(z < 0)$ из (7). В круглых скобках этих уравнений меняем Θ на Θ_c , что справедливо при $\beta\Theta_c \ll 1$. Тогда получим два уравнения в виде:

$$\Omega \frac{d\eta_{\pm}}{dz} = \exp[-(\beta\Theta_c)^{-1}]e^{\beta z}(\eta_{\pm}^{-1} \pm \alpha_e) \quad (9)$$

с начальными условиями $z \rightarrow -\infty: \eta_{\pm} = \eta_{\pm} = 0$.

Решения уравнений (9) следующие:

$$\pm \alpha_e^{-1} [\eta_{\pm} \mp \alpha_e^{-1} \ln(1 \pm \alpha_e \eta_{\pm})] = (\Omega B)^{-1} \exp[-(\beta\Theta_c)^{-1}]e^{\beta z}. \quad (10)$$

Здесь и в (9) $B = v_+ (\Theta_c - \Theta_{00}) / (\beta\Theta_c^2) > 0, \alpha_e = \Theta_e / \Theta_c = T_e / T_c$.

Подставив (10) в (5), получим соотношение:

$$(1 + \alpha_e \eta_+^*)(1 - \alpha_e \eta_-^*)^{-1} = \exp(2\alpha_e),$$

используя которое с (4), определяем η_+^* и η_-^* :

$$\eta_+^* = \alpha_e^{-1} [2\alpha_e (1 - e^{-2\alpha_e})^{-1} - 1],$$

$$\eta_-^* = \alpha_e^{-1} [1 - 2\alpha_e (1 - e^{-2\alpha_e})^{-1}].$$

Из (10) при $z = 0$, учитывая η_{\pm}^* , находим соотношение:

$$2\beta\Theta_c^2 (\Theta_c - \Theta_{00})^{-1} \exp[-(\beta\Theta_c)^{-1}] = \Omega(\Omega + \sqrt{\Omega^2 + 4A}) \cdot F(\alpha_e), \quad (11)$$

где $F(\alpha_e) = \alpha_e^{-2} [\alpha_e \operatorname{cth} \alpha_e - 1 + \ln(\operatorname{sh} \alpha_e / \alpha_e)]$; функция $F(\alpha_e)$ – убывающая, причем $F(\alpha_e = 0) = 0,5$.

Соотношения (8) и (11) представляют собой систему уравнений для определения Θ_c и Ω в зависимости от параметров. Параметры $\Theta_{00}, J, \beta, A, \alpha_e$ являются независимыми. Этот факт легко установить с помощью теории размерности, помня, что вышеуказанные параметры являются функциями от параметров, описывающих свойства реакционной среды и продуктов реакции, величины теплоотвода, плотности тока.

При численном решении системы (8), (11), принимали значение $A = 3,2 \cdot 10^{-8}$.

На рисунке 1 представлены полученные зависимости $\Omega(\alpha_e)$ и $\Theta_c(\alpha_e)$ при различных значениях β .

Замечаем, что с увеличением темпа электродиффузии (параметра α_e) возрастает скорость горения, температура горения увеличивается слабо. Более того, составы, не горящие при $\alpha_e = 0$ в стационарном режиме (см. рис. 1, кривые 3, 4), демонстрируют подобный режим горения, начиная с некоторого значения α_e (начало горения обозначено крестиками). То есть увеличение темпа электродиффузии повышает предел горения по теплоотводу.

На рисунке 2 изображены зависимости $\Omega(\Theta_{00})$ и $\Theta_c(\Theta_{00})$ при различных α_e и β . С ростом джоулева нагрева (величины Θ_{00}) как Ω , так и Θ_c возрастают. Отметим, что джоулев нагрев благоприятствует появлению стационарного режима горения (кривые 3 – 6), что согласуется с экспериментальными данными работ [3, 4].

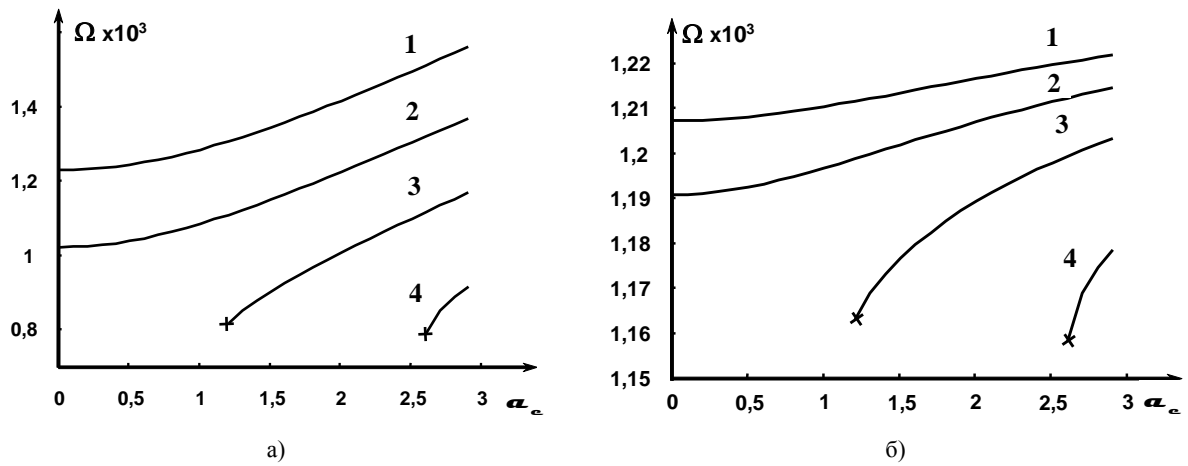


Рис. 1. Зависимость скорости (а) и температуры горения (б) от темпа электродиффузии:
 $J = 0$; $\Theta_{00} = 0,247$; β : 1–0,07; 2–0,069; 3–0,068; 4–0,067

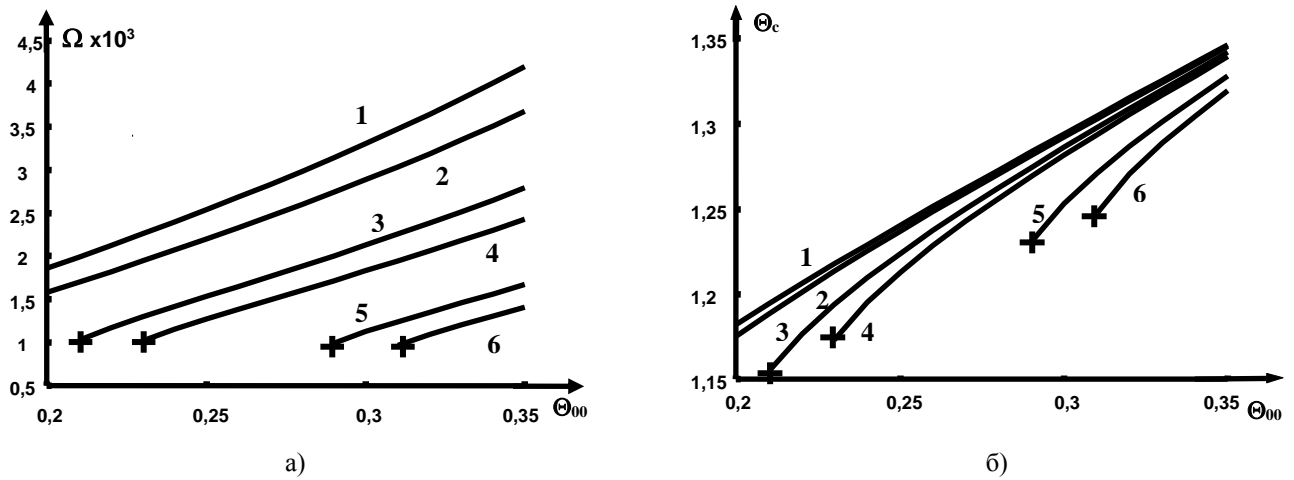


Рис. 2. Зависимость скорости (а) и температуры горения (б) от величины джоулева нагрева:
 β : 1–0,07; 2–0,069; 3–0,068; $\alpha_e = 2,5$; 4– $\beta = 0,07$, $\alpha_e = 0$; 5– $\beta = 0,065$, $\alpha_e = 2,5$; 6– $\beta = 0,065$, $\alpha_e = 0$

На рисунке 3 представлена зависимость $\Omega(\alpha_e)$ при различных β и J . В каждой группе кривых (см. рис. 3) величина j уменьшается при переходе от нижних кривых к верхним. Наблюдаем, что уменьшение j приводит к незначительному росту скорости горения. Обратим внимание, что чем β меньше, тем этот рост скорости горения больше.

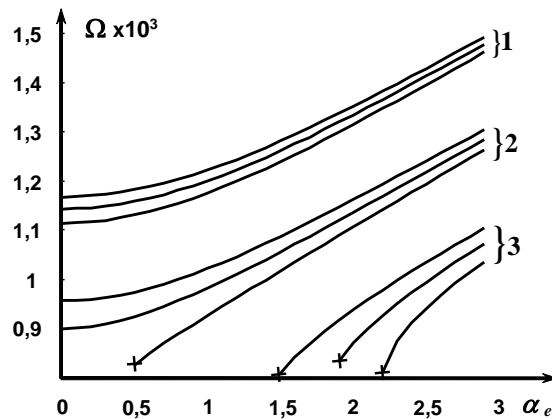


Рис. 3. Зависимость скорости горения

от темпа электродиффузии: $\Theta_{00} = 0,24$; $J = -0,05$; 0 ; $0,05$; $\beta: 1-0,07$; $2-0,069$; $3-0,068$

Заключение. В модели среды из взаимодействующих диффузионных пар рассмотрено влияние постоянного электрического тока в реакционной среде на скорость и температуру волны горения СВС. Принимались в расчет электродиффузия, джоулев нагрев и теплоотвод с поверхности образца. Получено, что увеличение темпа электродиффузии повышает скорость горения при почти неизменной температуре горения. Увеличение джоулева нагрева вызывает рост как скорости, так и температуры горения. Показано, что электродиффузия и джоулев нагрев увеличивают предел по теплоотводу стационарного режима горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирдяшкин, А.И. Влияние магнитного поля на горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т. 22, № 6. – С. 65 – 72.
2. Писковский, С.В. Горение гетерогенных систем в ультразвуковом поле / С.В. Писковский, В.А. Селезнев, В.М. Мальцев // Химическая физика. – 1990. – Т. 9, № 6. – С. 830 – 834.
3. Gedevanishvili, S. The influence of an electric field on the mechanism of combustion synthesis of tungsten silicides / S. Gedevanishvili, Z.A. Munir // J. Mater. Res. – 1995. – Vol. 10, № 10. – P. 2642 – 2647.
4. Feng, A. The effect of electric field on self-sustaining combustion synthesis: Part II. Field assisted synthesis of β -SiC / A. Feng, Z.A. Munir // Metall. Mater. Trans. B. – 1995. – Vol. 26B, № 6. – P. 587 – 593.
5. Feng, A. The effect of electric field on self-sustaining combustion synthesis: Part I. Modeling studies / A. Feng, Z.A. Munir // Metall. Mater. Trans. B. – 1995. – Vol. 26B, № 6. – P. 581 – 586.
6. Котин, И.М. Влияние постоянного электрического поля на волну горения СВС / И.М. Котин // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 58 – 62.
7. Котин, И.М. Влияние постоянного электрического поля на волну горения СВС. Модель среды из взаимодействующих диффузионных пар / И.М. Котин // Инженерно-физический журнал. – 1997. – Т. 70, № 5. – С. 790 – 794.
8. Фикс, В.Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках / В.Б. Фикс. – М.: Наука, 1969. – 296 с.
9. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакция / под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Матера; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 523 с.
10. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович [и др.]. – М.: Наука, 1980. – 478 с.

Поступила 06.06.2008