

# ГОРЕНИЕ ПОРИСТЫХ СВС-СОСТАВОВ, ОБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВ

К.Г. Шкадинский<sup>1,2</sup>, Н.И. Озерковская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия,

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*[Shkad@icp.ac.ru](mailto:Shkad@icp.ac.ru)

Несмотря на длительную историю существования указанных процессов, их фундаментальные исследования (в том числе и методы математического моделирования) в СВС-металлургии сдерживаются экстремальными условиями в реагирующей среде. Высокие температуры химического превращения, фазовые переходы, разброс расплава из-за интенсивного газовыделения, высокие давления, воздействие внешних (центробежных и др.) сил усложняют динамику процесса и управление им.

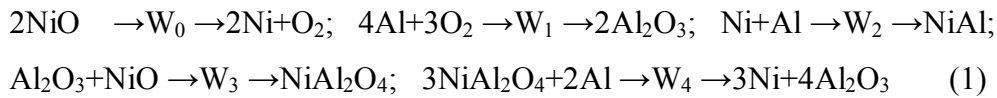
Предлагаемая работа относится к разряду пионерских. В ней методами механики многофазных многокомпонентных химически активных сплошных сред [1] исследуется динамика синтеза с учетом многогранного взаимодействия сопутствующих процессу факторов, т.е. комплексное исследование реально существующих процессов в условиях их взаимодействия. Если раньше синтез разделяли на стадии, исследовалась одна из них, а роль остальных учитывалась как внешнее относительно слабое воздействие, то в данном случае процесс рассматривается единым, а воздействующие факторы автоматически сами подключаются в нужном месте и в нужное время. В модели учтены процессы формирования и движения расплава, сепарационные процессы металла, керамики и газа (модель трехскоростная). Среда предполагается температурно неоднородной (различные температуры металла, керамики и газа). Теплообмен учитывает выделение тепла согласно экзотермическому химическому взаимодействию в соответствии конкретной макрокинетики, учитывает кондуктивный и конвективный теплообмен, массообмен между фазами в процессе химического взаимодействия. Расплав рассматривается как трехкомпонентная эмульсия, где каждая компонента характеризуется своим уравнением состояния и набором химически активных реагентов. Относительное движение компонент предполагается вязким и существенно дозвуковым.

Законы сохранения массы, импульса и энергии для компонент позволяют построить математическую модель в форме системы уравнений в частных производных. Хотя модель имеет элементы подобные другим моделям теории горения, потребовался ее математический анализ и разработка специальных алгоритмов ее численного анализа. Не вдаваясь в математические подробности, можно отметить следующие особенности. Имеется вырожденность дифференциальных уравнений, обусловленная пространственной реструктуризацией компонент (пространственного расслоения металла, керамики и газа). Возникают специфические особенности движения несжимаемого флюида в эмульсии при изменении удельного объема компонент и отсутствия сжимаемого газа.

Для предложенной модели разработаны вычислительные алгоритмы и составлены реализующие их программы для компьютера, позволяющие исследовать динамику высокотемпературного синтеза. Моделирование горения протестировано на порошковой смеси системы:  $\text{NiO} + \text{Al} \rightarrow \text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  (упрощенный механизм)

$\text{NiO} + \text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ni} + \text{NiAl} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$  (задана макрокинетика превращения). Получены пространственно-временные распределения температур металла, керамики и газовой фазы. С помощью пространственно-временных распределений концентраций реагентов и их температур выявлена локальная динамика фронтального химического превращения в расплаве, процессов сепарации его основных составляющих (металла, керамики и газа). Оценено влияние центробежных сил на процессы сепарации. В процессе горения можно выделять характерные стадии: инициирование фронта горения, распространение фронта в квазистационарном приближении, стадия догорания в окрестности донной части реактора, стадия охлаждения и отверждения расплава. Каждая из стадий имеет свои специфические особенности, позволяющие понять особенности динамики происходящих процессов. Мы изучали возможности данного математического моделирования в роли инструмента анализа процессов в расплаве. Проведенные на данный период исследования указывают на перспективность и сложность поставленной задачи.

**Модель.** Сплошная, химически активная смесь характеризуется набором основных реагентов. В нашем случае это:  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{O}_2$ . Доля реагентов в среде:  $v_{\text{NiO}}$ ,  $v_{\text{Al}}$  и т.д. играет роль “концентраций”. Скорость реакции, подобно газовым реакциям, зависит от доли взаимодействующих реагентов и экспоненциально от температуры по закону Аррениуса. Согласно схеме взаимодействия:



смесевая среда представляет собой трехфазную суспензию (газ-жидкость-твердое). Активное взаимодействие реализуется при температурах выше температуры плавления алюминия. Возможен конкурирующий «безгазовый» механизм, когда газовая фаза интенсивно поглощается конденсированными реагентами:



**Закон сохранения массы для каждой компоненты:**

$$\frac{\partial v_i \rho_i^0}{\partial t} + \frac{\partial v_i \rho_i^0 v_i}{\partial x} = \tilde{W}_i(v_j, T_i) \quad (3)$$

Группа металла включает  $v_i$ , соответствующие металлическим компонентам. Все элементы этой группы имеют единую скорость  $v_m$  и температуру  $T_m$ . Аналогично записывается группа керамики и газа.  $\tilde{W}_i(v_j, T_i)$  – отражает, для краткости описания, совокупность выражений, описывающих «химический» массообмен между компонентами в результате химического взаимодействия,  $\rho_i^0$  – плотности реагентов.

**Закон сохранения импульса** для каждой группы записывается из условий малости скорости относительного движения в процессе седиментации и квазистационарности. Ниже приведено уравнение для группы металла. Для керамики и газа выражения аналогичны и, для краткости, их опустим.

$$0 = -v_m \frac{\partial p}{\partial x} + v_m \frac{\partial}{\partial x} \left( \eta_m \frac{\partial v_m}{\partial x} \right) + f\omega^2(L+x)v_m \bar{\rho} - \alpha_{11} v_m v_m + \alpha_{12} (v_k - v_m) + \alpha_{13} (v_g - v_m) +$$

$$2W_0 \mu_{\text{Ni}} (v_k - v_m) + 3W_4 \mu_{\text{NiAl}_2\text{O}_4} v_k - 4W_4 \mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} v_k + 3W_4 \mu_{\text{Ni}} v_m - 2W_4 \mu_{\text{Al}} v_m. \quad (4)$$

Видно, что закон сохранения импульса сводится к учету баланса основных сил, воздействующих на среду. Это силы: напряжения, вязкости, центробежные силы, силы трения и обмен импульсом при массообмене в условиях химического взаимодействия. Описание довольно громоздкое, параметры зависят от температуры, свойств среды, обозначения традиционные для специалистов:  $\omega$  – угловая скорость центробежной установки,  $L+x$  – расстояние элемента среды до оси вращения.

**Закон сохранения энергии** характеризуется системой уравнений теплопроводности для трех групп (металла, керамики, газа) с учетом подвижности среды, теплообмена между группами и внешней средой (ее температура предполагается постоянной, равной начальной  $T_0$ ). Мы также учитываем основные источники тепловыделения экзотермического химического взаимодействия и обмен энергией,

связанный с массообменом между группами в ходе химической реакции. Ниже мы приведем, для краткости, только уравнение для температуры металла, остальные уравнения системы аналогичны по своей структуре:

$$(c\rho)_m \left( \frac{\partial T_m}{\partial t} + v_m \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_m \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) + (QW)_m + 2(c\mu)_{Ni} W_0 (T_k - T_m) + 3(c\mu)_{Ni} W_4 (DT_k - (1-C)T_m) - \alpha_{mk} (T_m - T_k) - \alpha_{mg} (T_m - T_g) - \alpha_m (T_m - T_0), \quad \vdots \quad (5)$$

Где:  $C = 2(c\mu)_{Al} / (3(c\mu)_{Ni} + 4(c\mu)_{Al_2O_3})$ ;  $D = 3(c\mu)_{NiAl_2O_4} / (3(c\mu)_{Ni} + 4(c\mu)_{Al_2O_3})$ ;

Краевые условия: на торцах реактора условия адиабатичности.

**Уравнения состояния сред.** В модели мы предполагаем, что внутривещное газ является идеальным и его уравнение состояния  $P = R\rho T_g / \mu_0$  (6)

Конденсированная среда в наших условиях предполагается несжимаемой, плотности

$$\rho_{Ni} = v_{Ni} \rho_{Ni}^0, \rho_{NiAl} = v_{NiAl} \rho_{NiAl}^0, \rho_m (v_{Al} + v_{Ni} + v_{NiAl}) = v_{Al} \rho_{Al}^0 + v_{Ni} \rho_{Ni}^0 + v_{NiAl} \rho_{NiAl}^0$$

реагентов постоянные, плотности групп зависят от химического состава:  $\rho_{Al} = v_{Al} \rho_{Al}^0$ ,

$$\rho_{Ni} = v_{Ni} \rho_{Ni}^0, \rho_{NiAl} = v_{NiAl} \rho_{NiAl}^0, \rho_m (v_{Al} + v_{Ni} + v_{NiAl}) = v_{Al} \rho_{Al}^0 + v_{Ni} \rho_{Ni}^0 + v_{NiAl} \rho_{NiAl}^0 \quad (7)$$

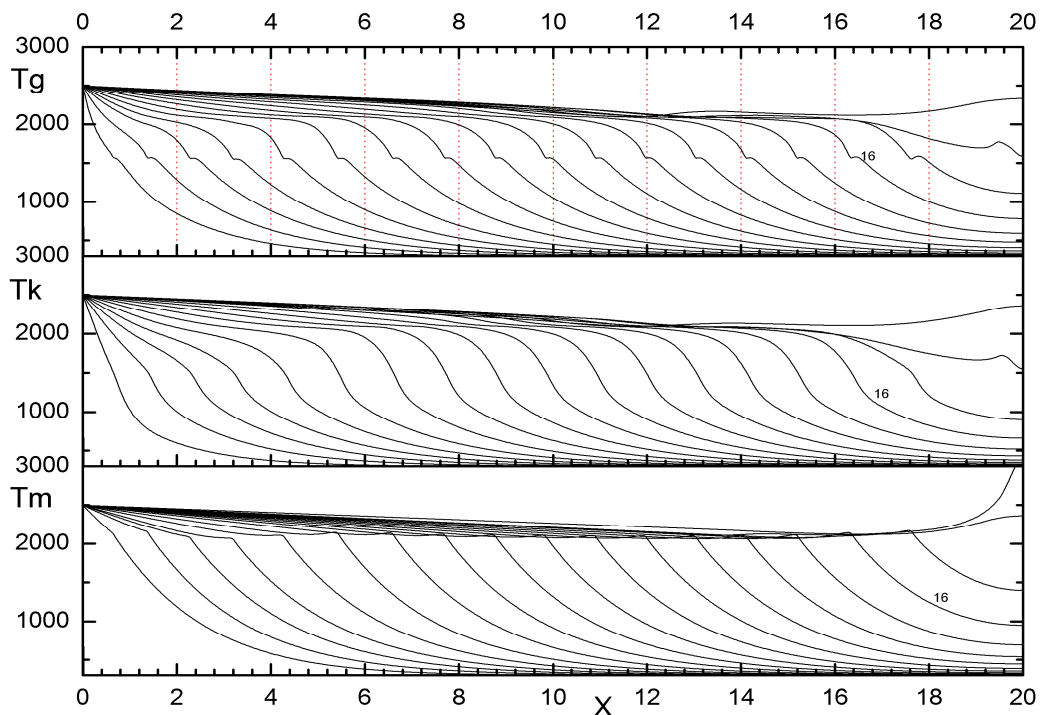


Рис. 1. Изменение температуры в реакторе при воздействии центробежных сил.

**Результаты математического моделирования.** На рисунках приведены результаты численного расчета пространственно-временного распределения полей. Инициирование процесса высокотемпературного синтеза осуществлялось нагретой

стенкой фиксированной температуры (моделирующей зажигание спиралью). Динамика инициирования подобна характерной динамике зажигания СВС составов с конденсированными продуктами реакции. Среди особенностей процесса инициирования следует отметить влияние фактора усадки активной среды (обусловленной действием центробежных сил) за период прогрева приповерхностного слоя. Необходимо поддерживать тепловой контакт между оседающей средой и источником инициирования. Второй фактор – это оптимальное значение температуры спирали для эффективного зажигания. Адиабатическая температура продуктов реакции может быть ниже, чем максимальная температура во фронте синтеза.

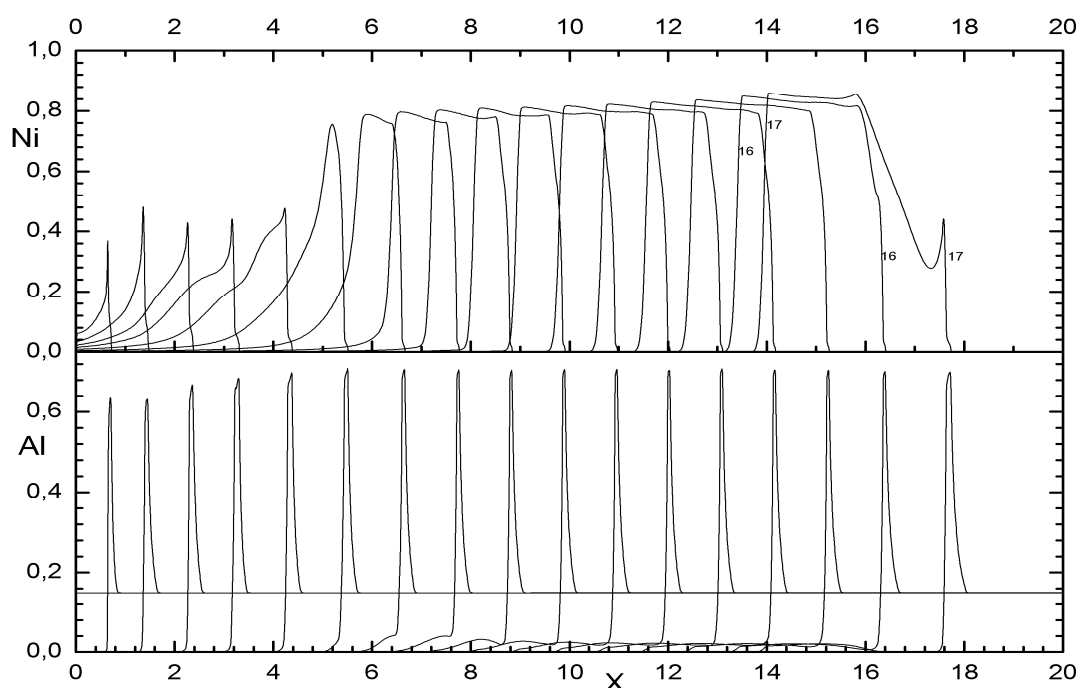


Рис. 2. Изменение химического состава активной среды при воздействии центробежных сил.

Это температура части реагентов, ответственных за поддержание фронтальной структуры экзотермического превращения смеси. В данном случае это температура в группе металлов. Эффективное инициирование фронта реализуется при температурах стенки близкой к максимальной температуре металлов в зоне фронта. В процессе зажигания формируется избыток энтальпии, сосредоточенный перед зоной реакции в будущем стационарном фронте. По мере формирования установившегося движения

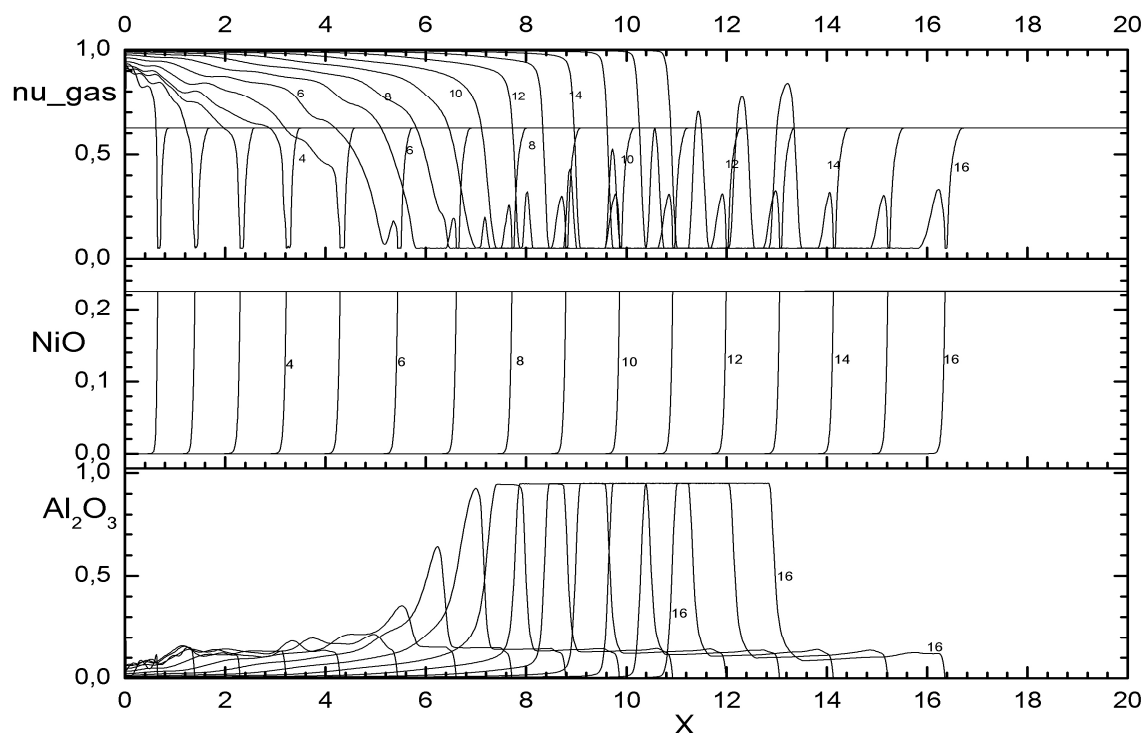


Рис. 3. Изменение химического состава активной среды при воздействии центробежных сил.

фронта избыток энтальпии перемещается по исходной среде, перемещая избыточную энтальпию, накопленную на стадии зажигания. При окончании синтеза – приближении фронта к противоположному торцу цилиндрического реактора (в данном случае теплоизолированного) – наличие избытка энтальпии во фронте воспринимается как предварительный прогрев исходной среды. Избытку энтальпии перемещаться некуда (краевое условие адиабатичности). Здесь температура горения повышается и наблюдается релаксационный процесс перераспределения тепла из высокотемпературной зоны на окружающие продукты (рис. 1). В зоне повышенной температуры реологические характеристики меняются, среда становится подвижной и в условиях воздействия центробежных сил меняются объемные доли реагентов. Силы Архимеда способствуют процессам расслоения (рис. 4). Самой тяжелой оказывается группа металла, более легкой группы керамики, а самой легкой группы газа. Однако следует помнить, что газ необходим для экзотермического окисления алюминия. Если процесс вытеснения газа из конденсированной среды быстротекающий, а его поглощение в результате химической реакции медленное, то возникают проблемы нехватки газового реагента. Природа «позаботилась», управляя процессом синтеза. Легкоплавкий алюминий в относительно холодной зоне прогрева блокирует отток газа

в исходную пористую среду, «забивая» ее поровое пространство и снижая ее проницаемость.

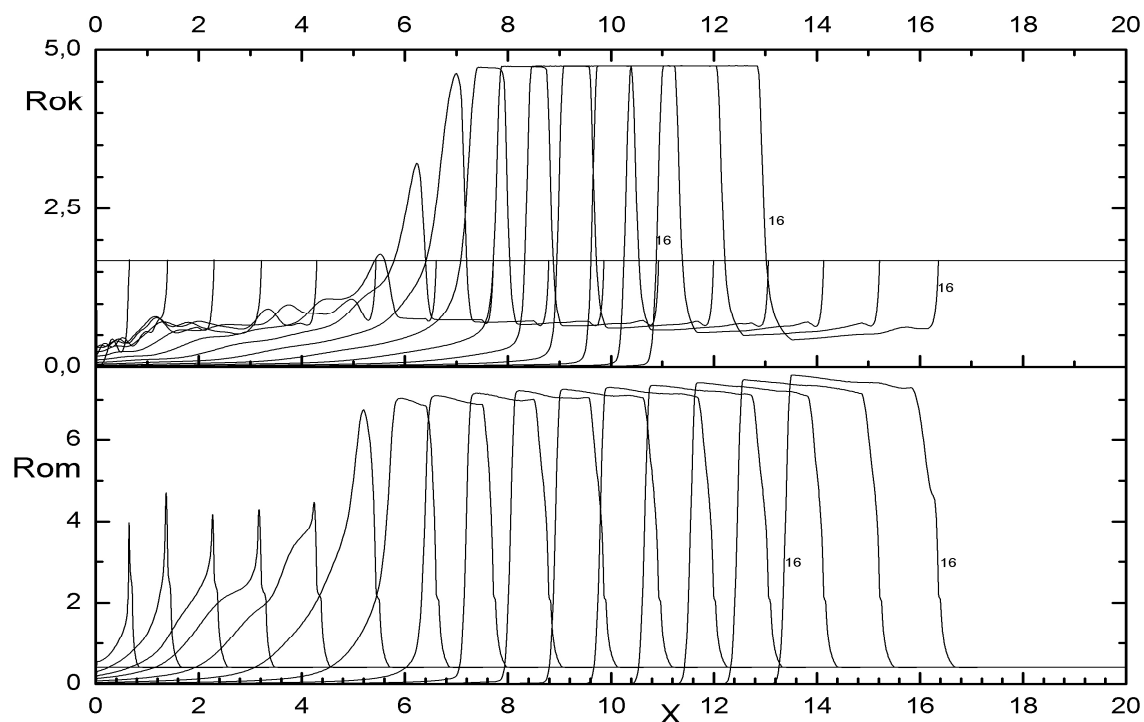


Рис. 4. Фазоразделение продуктов горения при воздействии центробежных сил.

Потери газа через продукты синтеза также создают проблемы, эти процессы ответственны за разбрызгивание приповерхностного слоя продуктов на стадии инициирования. Однако высокая температура и готовность алюминия к химическому взаимодействию обеспечивают высокую скорость химического процесса с образованием керамики.

Не претендуя на числовую адекватность, можно отметить характерные особенности полей скоростей реагентов. Газ из среды в основном выдавливается (скорость отрицательная), за исключением моментов и пространственных участков, когда газ увлекается конденсированной средой (скорость положительная), движущейся под воздействием центробежных сил. В низкотемпературной конденсированной среде пористый скелет неподвижен. Из рис. 2 и рис. 3 видна динамика полей удельных объемов химических реагентов для групп металлов и керамики соответственно. Видно, что в процессе синтеза исходная однородная смесь реагентов структурируется в слоистую систему: газ, керамика, металл. Фронт синтеза не является бегущей волной и его структуру следует изучать в квазистационарном приближении

#### Литература

[1] Р.И. Нигматулин, Динамика многофазных сред. Москва «НАУКА», 1987, стр. 464.