

К ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА В ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ КОМПОЗИЦИИ

О.В. Лапшин, В.К. Смоляков

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН,
634050 Томск, ovlap@mail.ru**Аннотация**

Исследована задача теплового взрыва тонкопленочных композиций, состоящих из чередующихся слоев двух реагентов. Плотности исходной смеси и продукта полагались равными. Предполагалось, что концентрации исходных реагентов в тонком слое продукта распределены линейным образом. Образование продукта реакции рассматривалось в диффузионном приближении с учетом конечных скоростей реакции на межфазных границах. Температурные градиенты по объему вещества не учитывались, так как предполагалось, что характерное время тепловой релаксации меньше характерного времени нагрева. Задача решалась численно методом Эйлера с переменным шагом по времени. Рассматривались два способа нагрева тонкопленочной композиции: в печи с постоянной температурой и внешним источником энергии постоянной плотности. Получены аналитические оценки, определяющие процессы воспламенения в диффузионном режиме и в режиме, лимитируемом граничной кинетикой. Проведены численные расчеты термограмм теплового взрыва в слоевой композиции в зависимости от толщины элементарного слоя. Построены зависимости критического числа Семенова (нагрев в печи) и температуры воспламенения (линейный нагрев) от толщины слоя, демонстрирующие смену режимов химического взаимодействия в тонкопленочной композиции. Показано, что аналитические зависимости хорошо соответствуют численным расчетам в предельных случаях химического взаимодействия. Выявлено, что тонкие слои реагентов способствуют увеличению области взрывных режимов химического превращения и смягчению условий синтеза. По экспериментальным данным в координатах «толщина элементарного слоя – температура воспламенения слоевой композиции» для случая нагрева внешним источником постоянной плотности предложен метод оценки параметров диффузионной и граничной кинетики: энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Ключевые слова: тонкопленочная слоевая система, тепловой взрыв, граничная кинетика, диффузия

Введение

В настоящее время внимание исследователей и практиков привлекает синтез в слоистых пленочных структурах, продукты которого находят практическое применение [1, 2]. Существующие представления о динамике химического превращения в таких структурах, в том числе в неизотермических условиях [3, 4], связаны, главным образом, с массопереносом реагентов в слое образующегося продукта. В то же время, известно, что в случае тонких слоев (малых масштабов гетерогенности) скорость синтеза может лимитироваться кинетикой химического превращения на границах раздела фаз [5, 6]. Такой же случай может реализоваться и при механохимическом синтезе, когда в процессе механохимической обработки образуются слоистые структуры [7].

В настоящем сообщении исследуется тепловой взрыв в бинарной тонкослойной системе с учетом конечности скорости реакций на межфазных границах.

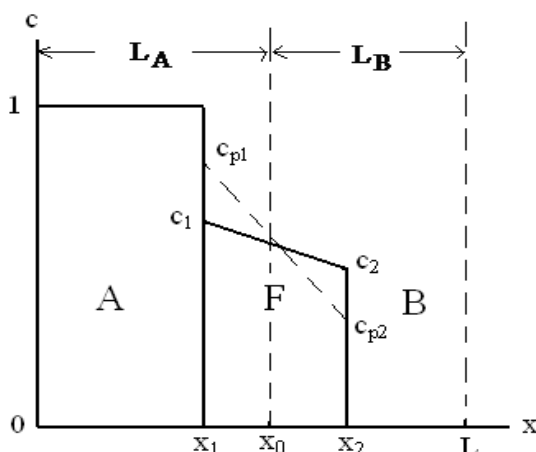
Постановка задачи

Рассматривается многослойная структура, состоящая из чередующихся слоев (элементарных ячеек) реагентов А и В с толщинами L_A и L_B . В результате одностадийной реакции образуется продукт F (рис.1).

Разность в плотностях исходной смеси и продукта не учитывается, поэтому для толщин слоев можно записать следующее равенство:

$$L_A = L_B c_0 / (1 - c_0),$$

где c_0 - массовая концентрация компонента А в продукте. Размер элементарной ячейки $L = L_A + L_B = L_A / c_0$, их количество в единице объема $N = 1 / L$.



L_A, L_B - начальные толщины слоев;
 x_1, x_2, x_0 - текущие и начальная координаты раздела фаз;
 c_{p1}, c_{p2}, c_1, c_2 - равновесные и неравновесные концентрации A в слое F.

Рис. 1 – Схематическое представление образования продукта F в двухслойной композиции элементов A+B

Общий размер многослойной структуры
 h .

Уравнение диффузии компонента A в
 слое продукта F запишем в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

$$x_1 \leq x \leq x_2;$$

$$c(x_1) = c_1,$$

$$c(x_2) = c_2, \quad (1)$$

где C - относительная массовая концентрация
 компонента A;

x - пространственная координата;

t - время;

c_1, c_2 - концентрации на границах x_1 ,
 x_2 ;

$D(T) = D_0 \exp \left(-E / RT \right)$ - коэффициент
 диффузии;

D_0 - предэкспонент;

E - энергия активации диффузии;

R - универсальная газовая постоянная;

T - температура.

Уравнения для скоростей движения
 межфазных границ:

$$(1 - c_1) \frac{dx_1}{dt} = D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x_1+0},$$

$$-c_2 \frac{dx_2}{dt} = D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x_2-0}. \quad (2)$$

Межфазные потоки вещества связаны с
 потоками вещества в фазах соотношениями
 [6]:

$$K(T)(c_{p1} - c_1)(1 - c_1) = -D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x_1+0},$$

$$K(T)(c_{p2} - c_2)c_2 = D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x_2-0}, \quad (3)$$

где c_{p1}, c_{p2} - равновесные концентрации на
 границах x_1 и x_2 , соответственно;

$K(T) = K_0 \exp \left(-U / RT \right)$ - константа
 скорости химической реакции на границе,
 имеющая размерность м/сек;

K_0 - предэкспонент;

U - энергия активации.

Распределение концентрации в случае
 тонкого слоя растущего продукта имеет при-
 близительно линейный характер:

$$c(x) \approx c_1 - (x - x_1) \frac{c_1 - c_2}{x_2 - x_1}. \quad (4)$$

Воспользовавшись соотношением (4), положив $\delta = x_2 - x_1$, уравнения (2) и (3) для толщины растущего слоя продукта можно записать в виде

$$\frac{d\delta}{dt} = D(T) \frac{(c_1 - c_2)(1 - c_1 + c_2)}{\delta c_2 (1 - c_1)}, \quad (5)$$

$$K(T)(c_{p1} - c_1)(1 - c_1) = -D(T) \frac{(c_2 - c_1)}{\delta},$$

$$K(T)(c_{p2} - c_2)c_2 = D(T) \frac{(c_2 - c_1)}{\delta}. \quad (6)$$

Величину доли продукта F - глубину превращения - представим следующим образом

$$\alpha = \frac{\int_{x_1}^{x_2} c(x) dx}{c_0 L}. \quad (7)$$

Отсюда, воспользовавшись (4), соотношение (7) перепишем в виде

$$\alpha = \frac{(c_1 + c_2)}{2c_0} \frac{\delta}{L}, \quad (8)$$

Будем полагать, что в начальный момент времени химического взаимодействия существует первичная толщина слоя зародышей продукта $\delta = \delta_0$, а также $c_1 \approx c_2 = c_*$. Тогда из (6) следует соотношение

$$c_* = \frac{c_{p1}}{1 + c_{p1} - c_{p2}}. \quad (9)$$

Будем рассматривать два способа нагрева слоистой структуры:

1) помещением в печь с температурой T_0 ;

2) путем нагрева источником энергии постоянной плотности W .

Уравнение теплового баланса в системе без учета температурных градиентов по объему вещества

$$c_p \rho \frac{dT}{dt} = \rho Q \frac{d\alpha}{dt} + \Psi, \quad (10)$$

где c_p - теплоемкость;

ρ - плотность;

Q - тепловой эффект реакции;

Ψ - плотность внешнего источника нагрева.

Начальные условия имеют вид:

$$t = 0: T = T_n; \alpha = \frac{c_*}{c_0} \frac{\delta_0}{L}, \quad (11)$$

где T_n - начальная температура.

В первом случае $\Psi = -\zeta(T - T_0)/h$ (ζ - коэффициент теплообмена), во втором $\Psi = W/h$. Распределение температуры по образцу практически отсутствует, если характерное время тепловой релаксации меньше характерного времени нагрева.

В первом случае характерное время нагрева $t_n = hc_p \rho / \zeta$, во втором -

$t_n = hc_p \rho \Delta T / W$, где ΔT - максимальный разогрев.

Время релаксации $t_p = h^2 c_p \rho / \lambda$ (λ - коэффициент теплопроводности). Уравнение (10) для описания процесса можно использовать, если $t_p \ll t_n$, то есть если $h \ll \lambda / \zeta$ и $h \ll \lambda \Delta T / W$ соответственно для первого и второго способов нагрева.

Решение задачи и анализ результатов

Оценка скорости химического превращения в предельных случаях

Если химическое взаимодействие лимитирует диффузия, то в этом случае положив в (5) $c_1 \approx c_{p1}$, $c_2 \approx c_{p2}$, для скорости роста слоя продукта можно записать:

$$\frac{d\delta}{dt} = D(T) \frac{(c_{p1} - c_{p2})(1 - c_{p1} + c_{p2})}{\delta c_{p2} (1 - c_{p1})}. \quad (12)$$

Соотношение (8) перепишется в виде:

$$\alpha = \frac{(c_{p1} + c_{p2})}{2c_0} \frac{\delta}{L}. \quad (13)$$

Другой предельный случай реализуется, если скорость диффузии в слое продукта больше скорости реакции на межфазных гра-

ницах. Полагая здесь $c_1 \approx c_2 = c_*$, из (2) и (3) запишем уравнения для скоростей движения границ:

$$\frac{dx_1}{dt} = K(T)(c_* - c_{p1}),$$

$$\frac{dx_2}{dt} = K(T)(c_* - c_{p2}),$$

отсюда

$$\frac{d\delta}{dt} = K(T)(c_{p1} - c_{p2}), \quad (14)$$

а глубина превращения определится следующим образом

$$\alpha = \frac{c_*}{c_0} \frac{\delta}{L}. \quad (15)$$

Постановка задачи в безразмерном виде

Для сокращения числа параметров, удобства вычислений и анализа введем следующие безразмерные величины:

$$\tau = \frac{tD(T_*)}{L_*^2},$$

$$\theta = \frac{E}{RT_*^2}(T - T_*),$$

$$\theta_n = \frac{E}{RT_*^2}(T_n - T_*),$$

$$\gamma = \frac{c_p RT_*^2}{QE},$$

$$\beta = \frac{RT_*}{E},$$

$$Se = \frac{hc_p \rho D(T_*) RT_*^2}{2c_* L_*^2 E}, \quad (16)$$

$$\kappa_0 = \frac{K(T_*) L_*}{D(T_*)},$$

$$\sigma = \frac{U}{E}, \quad \varphi = \frac{L}{L_*},$$

$$\omega = \frac{2WEL_*^2}{RT_*^2 c_p \rho h}.$$

Здесь T_* - масштабная температура, L_* - характерный линейный масштаб, который удобно выбрать из рассматриваемого интервала толщин двухслойных пленок: $10^{-8} < L = L_A + L_B < 10^{-5}$ м. Для определенности можно принять $D(T_*) = 10^{-15} \text{ м}^2 / \text{сек}$, $L_* = 10^{-7}$ м.

В случае нагрева тонкопленочной системы в печи за характерный температурный масштаб примем ее температуру ($T_* = T_0$). При линейном нагреве с постоянной скоростью характерную температуру можно выбирать из интервала температур, сравнимых с T_0 . Поэтому здесь также можно положить $T_* = T_0$.

Введя безразмерную величину $\Delta = \frac{\delta}{L_*}$,

глубину химического превращения представим в виде:

$$\alpha = \frac{(c_1 + c_2)}{2c_0} \frac{\Delta}{\varphi}.$$

Система уравнений в безразмерных переменных примет вид:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\alpha}{d\tau} + \psi,$$

$$\psi = \begin{cases} -\theta/Se & \text{нагрев в печи} \\ \omega & \text{линейный нагрев} \end{cases}$$

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) \frac{(c_1 - c_2)(1+c_2 - c_1)}{\Delta(1-c_1)c_2},$$

$$\kappa_0 \exp\left(\frac{\sigma\theta}{1+\beta\theta}\right) (c_{p1} - c_1)(1 - c_1) = -\exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right) \frac{(c_2 - c_1)}{\Delta}, \quad (17)$$

$$\kappa_0 \exp\left(\frac{\sigma\theta}{1+\beta\theta}\right)(c_{p2} - c_2)c_2 = \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)\frac{(c_2 - c_1)}{\Delta}.$$

Начальные условия:

$$\tau = 0: \theta = \theta_n, \Delta_0 = \frac{\delta_0}{L_*}, \alpha = \frac{c_*}{c_0} \frac{\Delta_0}{\varphi}.$$

Кроме традиционных для задач теплового взрыва безразмерных параметров рассматриваемая модель содержит два новых: κ_0 - отношение характерных времен диффузии в слое продукта $t_d = L_*^2 / D(T_*)$ и химической реакции на межфазной границе $t_c = L_* / K(T_*)$. Параметр κ_0 меняется только со сменой системы, для конкретной системы он является константой. Параметр φ может меняться в одной и той же системе.

Уравнения (17) решались численно методом Эйлера с переменным шагом по времени при следующих исходных параметрах: $\theta_0 = -5$, $c_{p1} = 0.6$, $c_{p2} = 0.4$, $c_0 = 0.5$, $\gamma = 0.05$, $\beta = 0.07$, $\sigma = 0.8$, $\alpha_0 = 0.01$.

Нагрев в печи

Рассмотрим два предельных случая не-изотермического химического взаимодействия в слоевой композиционной структуре:

а) Химическое взаимодействие лимитируется граничной кинетикой. В этом случае, используя (14), (15), рассматривая нормальные режимы воспламенения ($\alpha \ll 1$) и полагая $\beta = 0$, уравнение теплового баланса в безраз-

мерных величинах запишем следующим образом:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{\kappa_0 c_* (c_{p1} - c_{p2})}{\gamma c_0 \varphi} \exp(\sigma\theta) - \frac{\theta}{Se}. \quad (18)$$

На пределе воспламенения будут выполняться следующие условия [8]:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 0, \quad \frac{d}{d\theta} \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right) = 0.$$

Отсюда, для критических параметров воспламенения в приближении только граничной кинетики можно записать:

$$\theta_{cr} = \frac{1}{\sigma}, \quad Se_{cr} = \frac{\gamma c_0 \varphi}{\sigma \kappa_0 c_* (c_{p1} - c_{p2}) e}. \quad (19)$$

В (19) параметр $\theta_{cr} = \frac{E}{RT_0^2} (T_{cr} - T_0)$ -

безразмерная критическая температура самовоспламенения, T_{cr} - ее размерное значение.

б) Химическое взаимодействие лимитируется диффузией через слой продукта. Система уравнений примет вид:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\alpha}{d\tau} - \frac{\theta}{Se}, \quad (20)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \exp\left(\frac{(c_{p1} - c_{p2})(1 + c_{p2} - c_{p1})(c_{p1} + c_{p2})^2}{\alpha(1 - c_{p1})c_{p2} 4c_0^2 \varphi^2}\right). \quad (21)$$

Критические условия теплового взрыва для нормальных режимов в случае только диффузионного взаимодействия определяются условиями:

$$\theta_{cr} = 1, \quad Se_{cr} = \frac{\gamma 4c_0^2 (1 - c_{p1})c_{p2} \varphi^2}{(c_{p1} + c_{p2})^2 (c_{p1} - c_{p2})(1 + c_{p2} - c_{p1}) e}. \quad (22)$$

Как видно из (19) и (22), в кинетическом режиме критическое число Семенова прямо пропорционально толщине слоя, в диффузионном - ее квадрату. На рис. 2 представлены численные расчеты термограмм теплового

взрыва в слоевой композиции в зависимости от толщины слоя φ . Видно, что с увеличением φ реакционная способность системы, а, следовательно, и скорость синтеза снижаются.

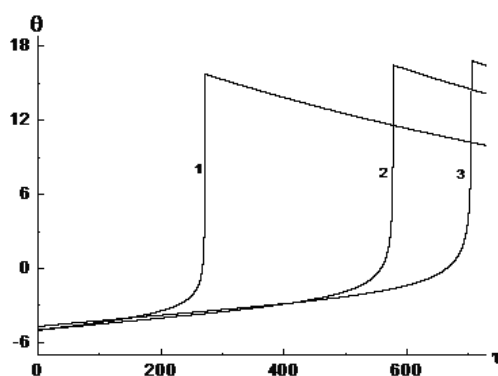


Рис. 2 – Термограммы теплового взрыва в слоевой системе при $Se = 1000$, $\kappa_0 = 0.1$ и различных значениях ϕ : 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10.

Проведенные расчеты свидетельствуют, что в процессе химического взаимодействия реагирующая система сама «строит» для себя диаграмму состояний (концентрационные пределы существования продукта), которая учитывает граничную кинетику и параметры син-

теза (рис.3). С увеличением ϕ область гомогенности увеличивается за счет приближения граничных концентраций к своим равновесным значениям. В этом случае кинетический режим химического взаимодействия в системе постепенно сменяется на диффузионный.

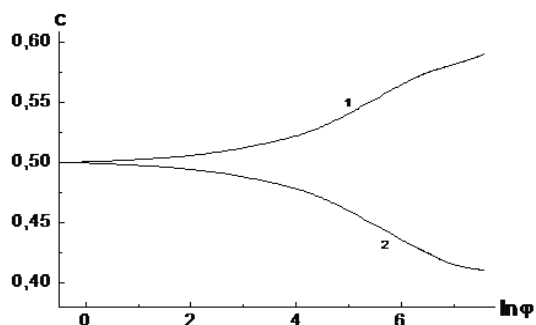
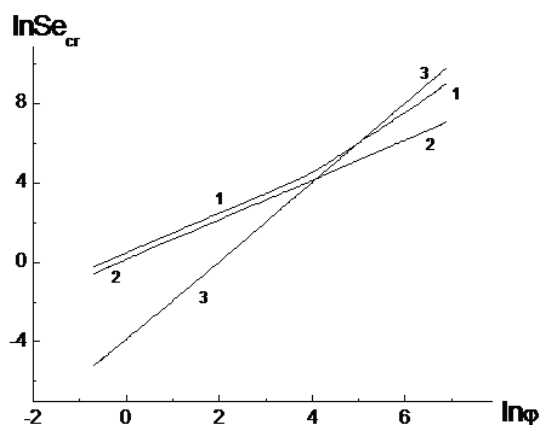


Рис. 3 – Зависимости граничных концентраций c_1 (кривая 1) и c_2 (кривая 2) от размера реакционной ячейки ϕ в момент окончания реакции. Параметры расчета соответствуют их значениям на рис.1.

Смену режимов химического взаимодействия в слоевой композиции демонстрирует рис. 4, на котором представлены численные и аналитические расчеты критического числа Семенова в зависимости от толщины слоя. При малых ϕ численный расчет (кривая 1) хорошо согласуется с аналитическим расчетом в приближении кинетического режима взаимодействия (линия 2). В дальнейшем, с увеличением толщины слоя, кривую 1 более точно аппроксимирует линия 3, являющаяся аналитической

оценкой критического числа Семенова для диффузионного режима. С уменьшением ϕ критическое число Семенова увеличивается. То есть, использование более тонких слоев способствует расширению области взрывных режимов синтеза и в случае механически обработанных систем является, наряду с механической активацией [9], дополнительным фактором, приводящим к смягчению условий воспламенения.



1 – численный расчет;
2, 3 – расчеты по формулам (19) и (22), соответственно.

Рис. 4 – Зависимость критического числа Семенова от параметра Φ .
Параметры расчета соответствуют их значениям на рис. 1

Нагрев внешним источником энергии постоянной плотности

Наиболее распространенный способ осуществления синтеза в режиме теплового взрыва – нагрев реакционной системы с постоянной скоростью до срыва с теплового равновесия [10]. Для нормальных режимов теплового взрыва температуру воспламенения Θ_B определим из условия равенства теплоприходов от внутренних и внешних источников энергии. В конечном итоге, условие воспламенения в случае граничной кинетики запишем в виде:

$$\frac{\kappa_0 c_* (c_{p1} - c_{p2})}{c_0 \gamma \Phi} \exp \Theta_B = \omega. \quad (23)$$

Из (23) находим:

$$\Theta_B = \frac{1}{\sigma} \ln \left(\frac{\gamma c_0 \omega \Phi}{\kappa_0 c_* (c_{p1} - c_{p2})} \right). \quad (24)$$

Если химическое взаимодействие лимитирует диффузия, условие воспламенения примет вид:

$$\frac{\Omega}{4\gamma\Phi^2} \exp \Theta_B = \omega, \quad (25)$$

$$\text{где } \Omega = \frac{(c_{p1} - c_{p2})(1 + c_{p2} - c_{p1})(c_{p1} + c_{p2})^2}{(1 - c_{p1})c_{p2}c_0^2}.$$

Из (25) определяем температуру воспламенения:

$$\Theta_B = \ln \left(\frac{4\gamma\omega\Phi^2}{\Omega} \right). \quad (26)$$

Численные расчеты показали, что в случае линейного нагрева системы наблюдаются те же закономерности развития теплового взрыва, что и при нагреве в печи. Так, с увеличением толщины слоя скорость синтеза в системе снижается (рис. 5), а кинетический режим химического взаимодействия сменяется на диффузионный.

На рис.6 представлены численная (кривая 1) и аналитические (линии 2 и 3) зависимости температуры воспламенения от толщины слоя Φ в условиях линейного нагрева. При малых Φ численный расчет коррелирует с аналитическими оценками по формуле (24), полученной для кинетического режима взаимодействия (линия 2). С увеличением Φ химическое взаимодействие начинает контролироваться диффузией. В этом случае численный расчет более точно описывается линией 3, вычисленной по формуле (26). Расхождение линий 1 и 3 при больших Φ связано, по-видимому, с вырождением теплового взрыва. Об этом свидетельствует выполаживание термограмм с увеличением толщины слоев реагентов (см. рис. 5).

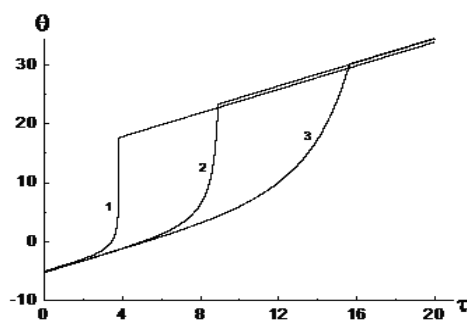
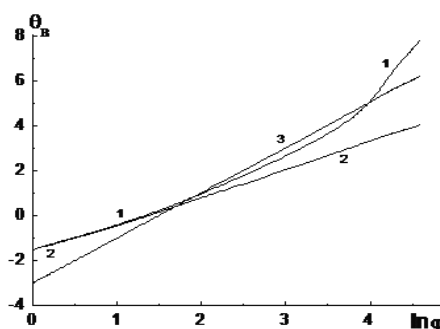


Рис.5 – Термограммы теплового взрыва в слоевой системе при $\omega = 1$, $\kappa_0 = 1$ и различных значениях ϕ : 1 – 1, 2 – 20, 3 – 100.



1 – численный расчет;
2, 3 – расчеты по формулам (24) и (26), соответственно.

Рис.6 – Зависимость температуры воспламенения от параметра ϕ в условиях нагрева слоевой тонкопленочной композиции постоянным тепловым потоком. Параметры расчета соответствуют их значениям на рис.5

Определение кинетических констант

Проведем количественную оценку кинетических констант, воспользовавшись соотношениями (24) и (26). Логарифмируя (24), после

несложных преобразований для химического превращения в кинетическом режиме получим следующее соотношение:

$$T_B = -\frac{RT_*^2}{U} \ln \left(\frac{2c_0}{c_*(c_{p1} - c_{p2})Q\rho K_0} \right) + 2T_* + \frac{2RT_*^2}{U} \ln \left(\frac{L}{h} \right). \quad (27)$$

Так как кинетические параметры определяются из условия воспламенения, то в этом случае за характерную температуру процесса целесообразно взять температуру воспламенения, которая будет найдена из эксперимента.

Поэтому, положив в (27) $T_* = T_B$, в конечном итоге получаем следующее уравнение прямой в координатах $X = 1/T_B$, $Y = \ln(L/h)$:

$$Y = 0.5 \ln \left(\frac{2c_0}{c_*(c_{p1} - c_{p2})Q\rho K_0} \right) - \frac{U}{2R} \ln X. \quad (28)$$

Варьируя в реальном эксперименте размер ячейки L и, определяя температуру воспламенения по тангенсу угла наклона прямой (28) к оси абсцисс, вычисляем энергию активации

U , по точке пересечения этой прямой с осью абсцисс находим параметр K_0 .

Для химического превращения, лимитируемого диффузией из (26) следует:

$$T_B = \frac{RT_*^2}{E} \ln\left(\frac{8c_0 W}{\Omega Q D_0}\right) + 2T_* + \frac{2RT_*^2}{E} \ln\left(\frac{L}{h}\right). \quad (29)$$

Полагая в (29) $T_* = T_B$, после преобразований получим следующее уравнение прямой в координатах $X = 1/T_B$, $Y = \ln(L/h)$:

$$Y = -0.5 \ln\left(\frac{8c_0 W}{\Omega Q D_0}\right) + \frac{E}{2R} X. \quad (30)$$

Заключение

Подытоживая проведенное исследование, выделим основные его результаты. Разработана математическая модель теплового взрыва в слоевой системе с учетом конечности скорости химического взаимодействия на межфазных границах.

Рассмотрены два способа инициирования теплового взрыва в тонкопленочной композиции: нагрев от источника постоянной температуры и источником с постоянной плотностью потока тепла.

Исследована динамика процесса, получены аналитические оценки.

Показано, что в зависимости от толщины слоя реагентов химическое превращение контролируется либо граничной кинетикой (для малых толщин), либо диффузией через слой продукта (для больших толщин).

В случае нагрева от источника с постоянной температурой с уменьшением толщины слоя область взрывных режимов синтеза расширяется.

На основе полученных формул и экспериментальных данных предложены методики оценки кинетических параметров.

Литература

1. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции // Под ред. Поута Д., Ту К., Мейера Д. М.: Мир, 1982. – 576 с.
2. В.Г. Мягков, В.С. Жигалов. Твердофазные реакции и фазовые превращения в слоистых наноструктурах. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 156 с.
3. Рогачев А.С. Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках // Успехи химии. 2008. т. 77. №1. С.22-38.
4. Besnoin E., Cerutti S., Knio O. Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils// J. of Applied Physics. 2002. v.9. №9. pp. 5474 – 5481.
5. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. – 344 с.
6. Борисов С.С., Паскаль Ю.И. Связь межфазного потока вещества с потоком вещества в фазах // Изв. высш. учебн. завед. Физика. 1979. №5. С.81-85.
7. Механокомпозиты – прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами // Отв ред. О.И. Ломовской. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. – 432 с.
8. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. – 502 с.
9. В.К. Смоляков, О.В. Лапшин. Тепловой взрыв в механоактивированных гетерогенных системах// Физика горения и взрыва. 2011, т. 47, №3, с. 74 – 83.
10. Барзыкин В.В. Тепловой взрыв в технологии неорганических материалов// В кн.: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка. Изд-во: Территория. – 2001. С. 9 – 31.

THERMAL EXPLOSION IN A THIN-FILM COMPOSITION

V.K. Smolyakov, O.V. Lapshin

Department for Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center SB RAS,
634050, ovlap@mail.ru

Abstract

We have studied the problem of thermal explosion in thin-film compositions consisting of alternating layers of two reagents. The density of the initial mixture and product were taken to be equal. We assumed that the concentrations of the initial reagents were linearly distributed in a thin layer of product. The formation of the

reaction product was considered in the diffusion approximation with the final rates of the reaction at the interphase boundaries. The temperature gradients were not taken into account in the volume of the substance, since we assumed that the characteristic time of thermal relaxation was shorter than the characteristic time of heating. The problem was solved numerically by the Euler's method with a variable time step. We considered two ways of heating a thin-film composition: a constant-temperature oven and external energy source with a constant density. We received the analytical evaluations that determine the processes of ignition in the diffusion mode and the mode limited by boundary kinetics. Numerical calculations for thermal images of a thermal explosion in the layered composition were carried out depending on the thickness of the elementary layer. We have constructed the dependences of the critical Semenov number (heating in the oven) and the ignition temperature (linear heating) versus the thickness of the layer, which show a regime change of the chemical interaction in thin-film composition. The analytical dependences were shown to be in good agreement with numerical calculations in the limiting cases of chemical interaction. We found that the thin layers of reagents increased the areas of explosive modes of chemical transformations and softened the conditions of synthesis. We have proposed a method for estimating the parameters of diffusion and boundary kinetics: activation energy and pre-exponential factor using the experimental data in the coordinates of "elementary layer thickness - ignition temperature of the layered composition" for the case of heating by an external heat source with a constant density.

ЖҰҚА ПЛЕНКАЛЫ ҚҰРАМЫ ЖЫЛУ ЖАРЫЛЫС ТЕОРИЯСЫ БОЙЫНША

О.В. Лапшин, В.К. Смоляков

СО РАН Томск ғылыми орталығының Құрылымдық макрокинетика бөлімі
634050 Томск, ovlap@mail.ru

Аннотация

Екі реагенттен кешзектесе айналған жіктерден тұратын жұқа пленкалы композициялықтардың жылулық жарылыс есебі зерттелген. Бастапқы қоспаның және өнімнің тығыздықтар тең деп сенілген. Бастапқы реагенттердің өнімнің жініңке қабатында сызықты түрде таралған деп блжанды. Реакциялар өнімінің пайда болуы фаза аралық шекараларда реакцияда түпкі жылдамдықтарға есепке алумен диффузиялық жуықтауда қарастырылды. Жылулық релаксациялар уақыты қызу уақытынан аз деп болжағандықтан, зат көлем бойынша температуралық градиенттер есепке алынбады. Есеп уақыт бойынша айнымалы қадаммен Эйлердің сандық әдісімен шешілді. Жұқа пленкалы композициялықтар қыздырудың екі әдісі қаралды: пеште тұрақты температурамен және тұрақты тығыздықта сыртқы энергия көзімен. Диффузиялық тәртіпте және шектік кинетика шегінде тұтану процессін анықтайтын аналитикалық бағалар алынған. Қарапайым жіктен жуандықтан тәуелділікте қабат композициялықта жылулық жарылыстың термограммалардың сандық есеп айырысулары өткізілген. Жылулық жарылыстың элементарлы қабатқа тәуелді қабаттық композицияда термограммалардың сандық есептері есептелген. Жұқа пенкалы композициялықта химия өзара әрекеттесулер тәртіптердің ауысымды көрсететін жіктен жуандықтан (сызықты қыздыруға) Семеновтың саны (пештертегі қызу) және тұтану температурасы (қыздыру кризистік сандар тәуелділіктері салынған. Аналитикалық тәуелділіктер химия өзара әрекеттесулерге шекті жағдайларда сандық есеп айырысуларға жақсы сәйкес келетіндігі көрсетілген. Реагенттердің нәзік жіктері химия айналулар жарылыс тәртіптердің облысының үлкеюіне және синтездің шарттардың жұмсартуға мүмкіндік туғызғандығы анықталған. Тәжірибеде берілген координаттар бойынша «қарапайым қабат жуандығы – қабаттық композиция тұтану температурасы» тұрақты тығыздық сыртқы қыздыру көзді жағдай үшін диффузиялық және шектік кинетика: белсендендіру және предэкспоненциальды көбейткіштің энергиялары бағалау әдісі ұсынылған.