

УДК 536.46

К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

О. В. Лапшин, В. К. Смоляков

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634050 Томск, overlap@mail.ru

Рассмотрена задача о горении тонкопленочных композиций с учетом конечной скорости реакции на межфазных границах. Получены формулы, определяющие скорость горения в диффузионном режиме и в режиме, лимитируемом граничной кинетикой. На основе этих формул предложены методики оценки параметров диффузионной и граничной кинетики. Исследованы нестационарные режимы горения, выявлены особенности перехода от кинетического режима к диффузионному.

Ключевые слова: граничная кинетика, диффузия, режимы горения.

ВВЕДЕНИЕ

Внимание исследователей и практиков привлекает синтез в слоевых тонкопленочных композициях [1]. Существующие представления о динамике химического превращения в таких структурах, в том числе в неизотермических условиях [2, 3], связаны главным образом с массопереносом реагентов в слое образующегося продукта. Значительно меньшее внимание уделяется вопросам реагирования компонентов на межфазных границах. В то же время известно, что в случае тонких слоев продуктов (малых масштабов гетерогенности) скорость химического превращения может лимитироваться кинетикой химического превращения на границах раздела фаз [4, 5]. В настоящей работе анализируется горение тонкопленочных композиций с учетом конечных значений скоростей реакций на межфазных границах (граничной кинетики).

Впервые задача о влиянии граничной кинетики на распространение стационарной волны безгазового горения исследовалась в [6]. Было показано, что в наибольшей степени влияние граничной кинетики проявляется на ранних этапах реакции в низкотемпературных областях фронта, где мала толщина диффузионной зоны. При этом реагирующая бинарная система сама «строит» диаграмму состояния (концентрационные пределы существования продукта), которая учитывает граничную кинетику и параметры горения. В данной статье в развитие работы [6] изучается горение с учетом граничной кинетики в нестационарной постановке задачи.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим многослойную структуру, состоящую из $2n$ чередующихся пленочных слоев реагентов А и В толщиной L_A и L_B соответственно, образующих в одностадийной реакции продукт F. Без учета разности плотностей исходной смеси и продукта F толщины пленок связаны равенством $L_A = L_B c_0 / (1 - c_0)$, где c_0 — массовая концентрация компонента А в продукте F. Для анализа химического превращения достаточно рассмотреть реакционную ячейку, включающую два слоя реагентов, между которыми образуется продукт (рис. 1). Размер ячейки $L = L_A / c_0$, их количество в единице объема $n = 1/L$.

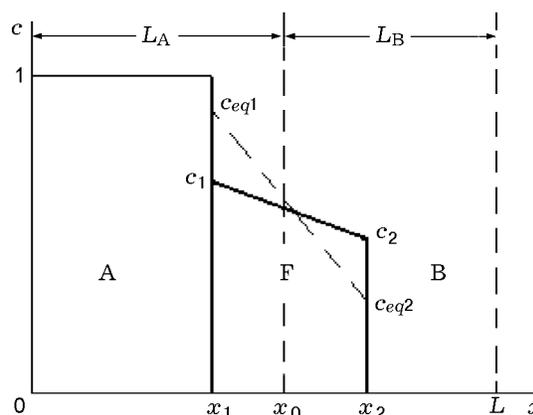


Рис. 1. Схематическое представление образования продукта F при горении тонкопленочной двухслойной композиции элементов А + В:

L_A, L_B — начальные толщины слоев; x_1, x_2, x_0 — текущие и начальная координаты раздела фаз; $c_{eq1}, c_{eq2}, c_1, c_2$ — равновесные и неравновесные концентрации А в слое F

Запишем уравнение диффузии компонента А в слое продукта F:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x_1 \leq x \leq x_2, \quad (1)$$

$$c(x_1) = c_1, \quad c(x_2) = c_2,$$

где c — концентрация компонента А в точке x ; x — пространственная координата; t — время; c_1, c_2 — концентрации на границах раздела фаз x_1, x_2 ; $D(T) = D_0 \exp(-E/RT)$ — коэффициент диффузии; D_0 — предэкспонент; E — энергия активации диффузии; R — универсальная газовая постоянная. Скорости движения границ определяются уравнениями

$$(1 - c_1) \frac{dx_1}{dt} = D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x_1+0}, \quad (2)$$

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

Межфазные потоки вещества связаны с потоками вещества в фазах соотношениями [5, 6]:

$$K(T)(c_{eq1} - c_1)(1 - c_1) = -D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x_1+0}, \quad (3)$$

$$K(T)(c_{eq2} - c_2)c_2 = D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x_2-0},$$

где c_{eq1}, c_{eq2} — равновесные концентрации на границах x_1 и x_2 соответственно, $K(T) = K_0 \exp[-U/(RT)]$ — зависящая от температуры константа, которая в общем случае может быть различной для каждой из границ, K_0 — предэкспонент, U — энергия активации химической реакции.

В тонком слое продукта реакции принимаем линейное распределение концентрации:

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

Тогда уравнения (2), (3) можно переписать в виде

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

$$K(T)(c_{eq1} - c_1)(1 - c_1) = -D(T) \frac{c_2 - c_1}{\delta}, \quad (6)$$

$$K(T)(c_{eq2} - c_2)c_2 = D(T) \frac{c_2 - c_1}{\delta},$$

где $\delta = x_2 - x_1$ — толщина растущего слоя. В результате химического превращения в слоевой структуре увеличивается доля α продукта реакции:

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

Используя (4), преобразуем (7) к виду

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

На начальной стадии — этапе образования слоя зародышей — можно пренебречь распределением концентрации и записать $c_1 \approx c_2 = c_*$. В этом случае из (6) следует

$$c_* = \frac{c_{eq1}}{1 + c_{eq1} - c_{eq2}}. \quad (9)$$

Для решения уравнений (5), (6) необходимо задать первичную толщину слоя зародышей δ_0 .

Уравнение теплопроводности имеет вид

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \rho Q \frac{\partial \alpha}{\partial t}, \quad (10)$$

где c_p — теплоемкость, ρ — плотность, λ — коэффициент теплопроводности, Q — тепловой эффект реакции, z — координата, T — температура.

Граничные и начальные условия:

$$z = 0: \quad T = T_w \quad (t < t_w), \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (t \geq t_w);$$

$$z = \infty: \quad T = T_0; \quad (11)$$

$$t = 0: \quad T(z) = T_0, \quad \alpha(z) = 0,$$

где T_0 — начальная температура, индекс w относится к параметрам на поверхности.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аналитические оценки скорости горения в предельных случаях. Найдем скорости стационарного горения в случаях, когда распространение фронта лимитировано или диффузией, или граничной кинетикой. Отметим, что для выполнения условия $\alpha = 1$ при $\delta = L$, согласно (8), в первом случае необходимо положить $c_* = c_0$, а во втором — $c_0 = (c_{eq1} + c_{eq2})/2$.

Распространение фронта пламени осуществляется в направлении координаты z и перпендикулярно координате x , вдоль которой происходит диффузия.

Уравнение теплопроводности в системе координат, движущейся со скоростью горения u в направлении $-\infty$, и уравнение химического превращения имеют вид

$$c_p \rho u \frac{dT}{dz} = \lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + u \rho Q \frac{d\alpha}{dz}, \quad (12)$$

$$u \frac{d\alpha}{dz} = J(T), \quad (13)$$

где $J(T)$ — функция, определяющая скорость превращения. Если превращение контролируется граничной кинетикой, то из (5), (6), (9) следует

$$J(T) = \frac{K_0}{L} \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) (c_{eq1} - c_{eq2}). \quad (14)$$

Если скорость превращения лимитирована диффузией, то

$$J(T) = \frac{D_0}{L^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \times \frac{(c_{eq1} - c_{eq2})(1 - c_{eq1} + c_{eq2})}{\alpha c_{eq2}(1 - c_{eq1})}. \quad (15)$$

К системе уравнений (12)–(15) необходимо добавить граничные условия

$$z = -\infty: \quad T = T_0, \quad \alpha = 0; \quad (16)$$

$$z = \infty: \quad dT/dz = 0, \quad \alpha = 1.$$

Интегрируя (12), (13) с условиями (16), для узких зон реакции получаем оценки скоростей горения в случае контролирования химического превращения граничной кинетикой и массопереносом соответственно:

$$u_c = T_b \sqrt{\frac{2\lambda K_0 R}{LU\rho Q} (c_{eq1} - c_{eq2}) \exp\left(-\frac{U}{RT_b}\right)}, \quad (17)$$

$$u_d = \frac{T_b}{L} \left[\frac{3\lambda D_0 R}{E\rho Q} \frac{c_0(c_{eq1} - c_{eq2})(1 - c_{eq1} + c_{eq2})}{c_{eq2}(1 - c_{eq1})} \times \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right) \right]^{1/2}. \quad (18)$$

Здесь $T_b = T_0 + Q/c_p$ — адиабатическая температура горения.

Численное решение задачи. Для сокращения числа параметров введем следующие безразмерные величины:

$$\tau = \frac{tD(T_b)}{L_*^2}, \quad \tau_w = \frac{t_w D(T_b)}{L_*^2},$$

$$\xi = \frac{z}{L_*} \sqrt{\frac{c_p \rho D(T_b)}{\lambda}}, \quad \varphi = \frac{L}{L_*},$$

$$\theta = \frac{E}{RT_b^2} (T - T_b), \quad \theta_0 = \frac{E}{RT_b^2} (T_0 - T_b), \quad (19)$$

$$\theta_w = \frac{E}{RT_b^2} (T_w - T_b), \quad \gamma = \frac{c_p RT_b^2}{QE},$$

$$\beta = \frac{RT_b}{E}, \quad \alpha_0 = \frac{K(T_b)L_*}{D(T_b)}, \quad \sigma = \frac{U}{E}.$$

В качестве масштаба толщины двухслойной пленки L_* удобно выбрать значение из интервала $10^{-9} < L < 10^{-6}$ м, например, задать $L_* = 10^{-8}$ м. В общем случае выбор масштабной величины L_* является произвольным. Выбранное для удобства вычислений значение $L_* = 10$ нм отвечает размеру, близкому к минимальному размеру диффузионной зоны в металллических системах.

Введя обозначения

$$\Delta = \frac{\delta}{L_*}, \quad \alpha = \frac{(c_1 + c_2) \Delta}{2c_0 \varphi},$$

запишем систему уравнений (12)–(14) в безразмерных переменных:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \alpha}{\partial \tau},$$

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

$$\alpha_0 \exp\left(\frac{\sigma \theta}{1 + \beta \theta}\right) (c_{eq1} - c_1)(1 - c_1) = \quad (20)$$

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

$$\begin{aligned} \varkappa_0 \exp\left(\frac{\sigma\theta}{1+\beta\theta}\right)(c_{eq2} - c_2)c_2 = \\ = \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right)\frac{c_2 - c_1}{\Delta}. \end{aligned}$$

Граничные и начальные условия:

$$\xi = 0: \quad \theta(0) = \theta_w \quad (\tau < \tau_w), \quad \frac{\partial\theta}{\partial\xi} = 0 \quad (\tau \geq \tau_w);$$

$$\xi = \infty: \quad \theta = \theta_0; \quad (21)$$

$$\tau = 0: \quad \theta(\xi) = \theta_0, \quad \alpha(\xi) = 0.$$

Аналитические оценки скорости горения (17), (18) также перепишем в безразмерном виде:

$$\omega_c = (\theta_b\beta + 1) \times$$

$$\times \sqrt{\frac{2\gamma\varkappa_0 \exp[\sigma\theta_b/(1+\beta\theta_b)]}{\sigma\varphi} (c_{eq1} - c_{eq2})}, \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \omega_d = \frac{\theta_b\beta + 1}{\varphi} \left[3\gamma \exp\left(\frac{\theta_b}{1+\beta\theta_b}\right) \times \right. \\ \left. \times \frac{(c_{eq1} - c_{eq2})(1 - c_{eq1} + c_{eq2})}{c_{eq2}(1 - c_{eq1})} \right]^{1/2}. \quad (23) \end{aligned}$$

Кроме традиционных для задач горения безразмерных параметров, рассматриваемая модель содержит два новых: \varkappa_0 — отношение характерных времен диффузии в слое продукта $t_d = L_*^2/D(T_*)$ и химической реакции на межфазной границе $t_c = L_*/K(T_*)$; φ — относительная толщина двухслойной пленки. Параметр \varkappa_0 меняется только со сменой системы, а для одной системы он является константой. Параметр φ может меняться в одной и той же системе. Именно эти параметры отражают специфику задачи и варьируются в вычислениях.

При численном исследовании модели (20), (21) уравнение теплопроводности решалось по неявной разностной схеме методом прогонки. Равновесные концентрации, состав двухслойных пленок и температура поджигающей поверхности фиксировались: $c_{eq1} = 0.55$, $c_{eq2} = 0.45$, $c_0 = 0.5$, $\theta_w = 0$.

В зависимости от толщины двухслойной пленки и отношения характерных времен (параметры φ , \varkappa_0) можно выделить три области

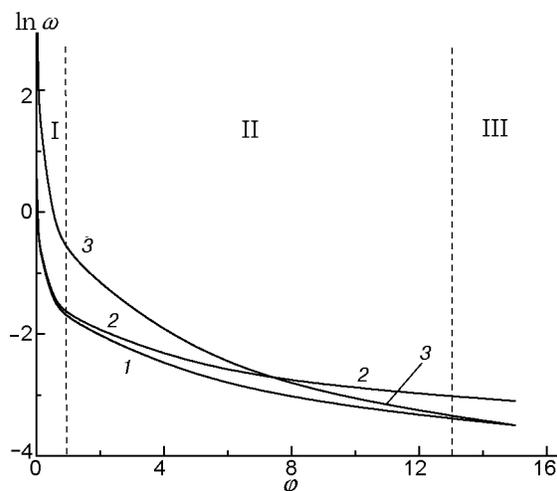


Рис. 2. Зависимость скорости горения от относительной толщины двухслойных пленок:

1 — численный расчет, 2 — расчет по формуле (22), 3 — расчет по формуле (23) при $\gamma = 0.15$, $\beta = 0.08$, $\varkappa_0 = 1$; в области I горение лимитируется граничной кинетикой, в III — диффузионной кинетикой, II — переходная область

определения скорости горения (рис. 2). В первой скорость горения зависит от граничной кинетики, в третьей — от скорости диффузии, вторая область — промежуточная. Кривая 1, полученная численным решением, — огибающая аналитических величин ω_c , ω_d , являющихся верхними оценками.

Вследствие неравновесности процесса область существования фазы F (диаграмма состояния) зависит от характеристик горения, толщины пленок и граничной кинетики.

Также можно сделать вывод, что с увеличением толщины пленки скорость горения снижается. Этот факт отмечался во многих экспериментальных работах и обзорах, посвященных исследованию процессов горения тонкопленочных систем (см., например, [2, 7]).

На рис. 3 представлены равновесная и неравновесные диаграммы состояния в системе А–В в зависимости от относительной толщины двухслойной пленки и параметров волны горения. Следует отметить практическую независимость скорости горения тонких пленок ($L < 10^{-7}$ м) от диффузионных констант.

Видно, что с ростом температуры в системе А–В концентрации на межфазных границах стремятся к равновесным значениям. Причем чем больше толщина слоевой композиции, тем при меньших температурах в системе наступа-

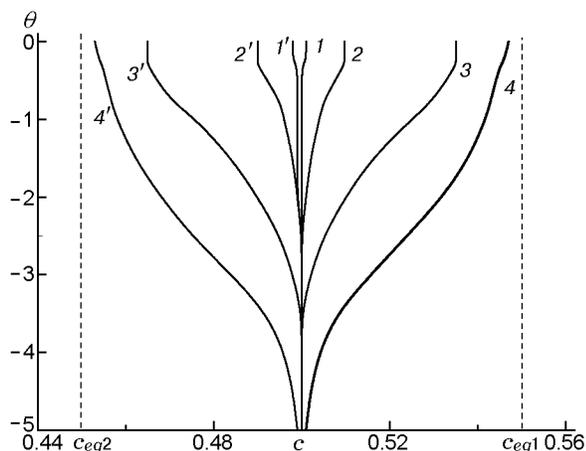


Рис. 3. Неравновесные диаграммы состояния для пленок относительной толщины $\varphi = 0.1$ (1, 1'), 1 (2, 2'), 10 (3, 3'), 100 (4, 4'):

значения остальных параметров см. в подписи к рис. 2, равновесная диаграмма состояния обозначена штриховыми линиями

ет квазиравновесное состояние, а кинетический режим взаимодействия сменяется диффузионным. При очень малых значениях φ весь процесс синтеза осуществляется в кинетическом режиме (кривые 1 и 1', 2, 2').

Граница, разделяющая стационарные и колебательные режимы, близка к полученной в [8] по интерполяционной формуле $\alpha_{st} = 9.1\gamma - 2.5\beta = 1$. Так как образование продукта в рассматриваемой задаче разделено на два последовательных этапа: собственно химической реакции и диффузии, имеющих различные энергии активации, то границу раздела режимов в области граничной кинетики удобно представить в виде $\alpha_{st}^* = \alpha_{st}/\sigma = 1$. Структура колебаний скорости горения в обоих режимах соответствует известным результатам [8].

Увеличение толщины пленки приводит к смене режима горения: от кинетического к диффузионному. В зависимости от параметров β , γ , σ возможны следующие варианты смены режимов: от устойчивого к устойчивому, от неустойчивого к устойчивому (рис. 4,а), от устойчивого к неустойчивому (рис. 4,б).

Определение кинетических параметров химического превращения. Трудности получения надежных количественных характеристик связаны с заменой решения диффузионной задачи в слое продукта линейным приближением (1), с игнорированием влияния зародышеобразования и поверхностной энергии тонких пленок на

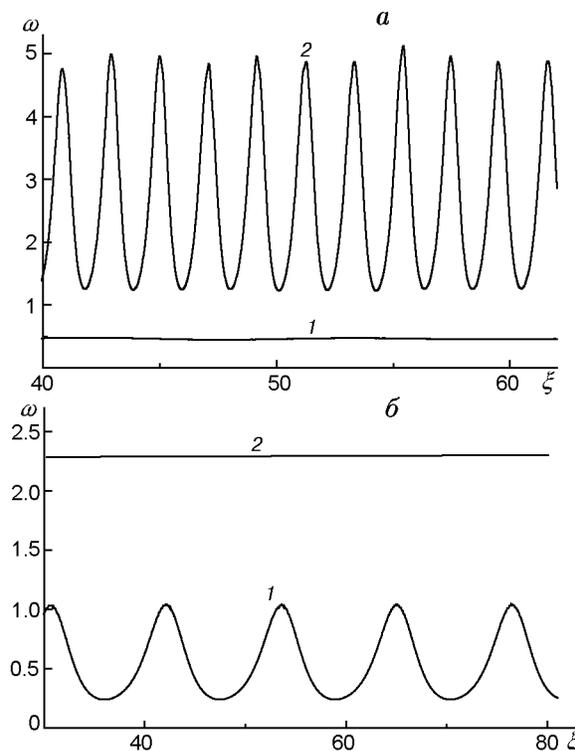


Рис. 4. Распределение скоростей горения по длине образца при $\beta = 0.08$, $\alpha_0 = 10$ и различных значениях φ :

$\varphi = 1$ (1), 0.1 (2); а — $\gamma = 0.15$, $\sigma = 1.2$; б — $\gamma = 0.12$, $\sigma = 0.8$

кинетику процесса, а также с отсутствием данных о константах граничной кинетики.

Оценку кинетических констант процесса получим следующим образом. Реализуя способ определения кинетических констант из неизотермических экспериментов [9], преобразуем (17) в уравнение прямой линии в координатах $\ln(u^2L/T_b^2) - 1/T_b$:

$$\ln\left(\frac{u^2L}{T_b^2}\right) = \ln\left[2\frac{\lambda K_0 R}{U\rho Q}(c_{eq1} - c_{eq2})\right] - \frac{U}{RT_b}.$$

По углу наклона прямой к оси абсцисс находим параметр U , а в точке пересечения прямой с осью абсцисс определяем комплекс K_0/U .

Для диффузионного режима из (18) следует уравнение прямой линии в координатах $\ln(u^2L^2/T_b^2) - 1/T_b$:

$$\ln\left(\frac{u^2L^2}{T_b^2}\right) = \ln\left[\frac{3\lambda D_0 R}{E\rho Q} \times \frac{(c_{eq1} - c_{eq2})(1 - c_{eq1} + c_{eq2})}{c_{eq2}(1 - c_{eq1})}\right] - \frac{E}{RT_b}.$$

По углу наклона прямой к оси абсцисс находим параметр E , а в точке пересечения прямой с осью абсцисс определяем комплекс D_0/E .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ синтеза в слоевых тонкопленочных композициях позволяет сделать некоторые выводы, касающиеся неизотермического химического превращения в других высокодисперсных средах: самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в порошковых смесях [2, 7] и синтеза в механокомпозитах, полученных обработкой реакционных смесей в высокоэнергонапряженной мельнице [10]. Отметим изменение вида зависимости скорости горения высокодисперсных композиций от масштаба гетерогенности в области малых частиц. Как видно из результатов проведенных исследований, это прямое следствие различных зависимостей скорости реакции от масштаба гетерогенности — длины массопереноса. В диффузионном режиме скорость горения обратно пропорциональна толщине пленки, в кинетическом — обратно пропорциональна квадратному корню из толщины.

Случай, когда энергия активации диффузии превышает энергию активации реакции на межфазных границах и с ростом толщины пленки горение может стать неустойчивым, по-видимому, наиболее распространенный. Об этом свидетельствует экспериментальная практика безгазового горения высокодисперсных смесей порошков, когда уменьшение размеров частиц приводит к стабилизации фронта.

Подытоживая проведенное исследование, выделим главные результаты. Получены и проверены численными расчетами формулы, определяющие скорость горения в тонкопленочной композиции в диффузионном режиме и в режиме, контролируемом граничной кинетикой. На основе полученных формул предложены методики оценки параметров граничной и диффузионной кинетики по экспериментальным дан-

ными. Установлено, что граница, разделяющая устойчивые и неустойчивые кинетические и диффузионные режимы горения, соответствует известному результату для одностадийной реакции. Выявлено, что устойчивость горения и смена режимов с увеличением исходной толщины двухслойной пленки определяются энергией активации лимитирующей стадии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тонкие** пленки. Взаимная диффузия и реакции / под ред. Д. Поута, К. Ту, Д. Мейера. — М.: Мир, 1982.
2. **Рогачев А. С.** Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках // Успехи химии. — 2008. — Т. 77, № 1. — С. 22–38.
3. **Besnoin E., Cerutti S., Knio O.** Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils // J. Appl. Phys. — 2002. — V. 9, N 9. — P. 5474–5481.
4. **Гегузин Я. Е.** Диффузионная зона. — М.: Наука, 1979.
5. **Борисов С. С., Паскаль Ю. И.** Связь межфазного потока вещества с потоком вещества в фазах // Изв. вузов. Физика. — 1979. — № 5. — С. 81–85.
6. **Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М.** О влиянии граничной кинетики в процессах стационарного горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. — 1982. — Т. 18, № 3. — С. 59–62.
7. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 3–30.
8. **Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г.** Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. — 1971. — Т. 7, № 1. — С. 19–28.
9. **Мержанов А. Г.** Неизотермические методы в химической кинетике // Физика горения и взрыва. — 1973. — Т. 9, № 1. — С. 4–36.
10. **Механокомпозиты** — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / отв ред. О. И. Ломовской. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.

*Поступила в редакцию 8/VI 2012 г.,
в окончательном варианте — 25/II 2013 г.*