

文章编号: 1006-9941(2009)02-0233-03

Al/Ni 多层膜中反应波传播速度的理论研究

王 亮, 何 碧, 蒋小华, 付秋菠, 王丽玲

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为了研究 Al/Ni 反应多层膜在微纳米点火器件中的应用, 采用扩展 Mann 模型, 计算了反应多层膜中反应波的传播速度。定义单层厚度比为 $\delta: (2b-1)\delta$, 将现有模型扩展至可计算任意多层膜中反应波的传播速度; 计算了 Al/Ni 多层膜中反应波的传播速度, 与试验结果吻合较好, 验证了扩展模型。计算结果表明存在一个临界厚度 δ_{cr} 。当对层厚度 $\delta_{bi} < \delta_{cr}$ 时, 速度与 δ_{bi} 成正比; 当 $\delta_{bi} > \delta_{cr}$ 时, 速度与 δ_{bi} 成反比。

关键词: 复合材料; 纳米反应多层膜; 自持传播; 数学模型; Al/Ni

中图分类号: TJ450.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.026

1 引 言

纳米反应多层膜(如 Al/Ni)在较低能量脉冲作用下能发生固相放热反应,并且反应能以特定速度自持传播。由于反应多层膜各组分的单层厚度仅为数纳米到数百纳米,可大大加快反应物之间的互渗,进而提高反应速度。因此,反应多层膜可作为可控的局部热源用于焊接等领域^[1-2]。此外,它还是一种新型的含能纳米材料,可用于制造微纳米点火器件。

由于多层膜中反应波的传播速度是表征其性能的一个较直观且较易获得的特征参数,因此,一直以来,多层膜自持反应的传播速度都是多层膜研究的重要内容之一。试验表明多层膜中反应波的传播速度与各组分的单层厚度有关,而且存在一个临界单层厚度 δ_{cr} 。当 $\delta < \delta_{cr}$ 时,传播速度随 δ 增大而增大;当 $\delta > \delta_{cr}$ 时,传播速度随 δ 增大而减小^[1-4]。为进一步了解这种关系, R. Armstrong 等人^[5-7]建立了数学模型。但是这种方法没有考虑多层膜初始成分,即忽略了在物理沉积阶段可能形成的预混层的影响,因此计算结果未得到与试验类似的规律。随后, A. B. Mann^[8]将初始成分作为边界条件引入方程组,计算了 Al/Ni 多层膜中反应波的传播速度,与试验数据基本吻合。但是, Mann 假设组分的单层厚度相等,不适用于计算单层厚度不等的多层膜体系。本研究则扩展了 Mann 模型,使之适用于不等厚多层膜中反应区传播速度的研究,并将其用于计算 Al/Ni 反应多层膜中反应波的传播速度。

2 物理模型的描述

纳米反应多层膜的一端被点燃后,发生放热反应,产生的热使得反应区向 x 轴负方向自持传播^[8](见图 1)。这个物理过程分为沿 x 方向的热传导与沿 y 方向的原子扩散,可用一个联立方程组^[8]表示,

$$\begin{cases} \frac{dC}{dt} = \nabla(D \cdot \nabla(C)) & (1) \\ \rho c_p \frac{dT}{dt} = \kappa \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{dQ}{dt} & (2) \end{cases}$$

式中, t 为时间, s; C 为表示组分浓度的函数; D 为原子扩散因子, $m^2 \cdot s^{-1}$; ρ 为密度, $kg \cdot m^{-3}$; c_p 为热容, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$; x 表示 x 轴; κ 为热导率, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为反应温度, K; Q 为生成热, J。

令多层膜组分的单层厚度比为 $\delta: (2b-1)\delta$, δ 为一组分的单层厚度, b 为常数。图 2 为理想多层膜的组分函数。实际上,在物理沉积过程中必定有部分组分已发生互渗,根据扩散原理,假设预混是线性的,预混层厚度为 w ,如图 3 所示。

初始成分具有周期性,其定义与 Armstrong^[5-7]和 Mann^[8]模型类似,反应物分别为 $C=1$ 和 $C=-1$,完全反应后的产物为 $C=0$ 。

3 联立方程组的解析计算

Mann 模型将上述的原子扩散方程(1)简化为^[8]

$$v_x \frac{\partial C}{\partial F} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (3)$$

式中, $F = \int_{-\infty}^x \exp(-E/RT_x) dx$, v_x 为传播速度, $m \cdot s^{-1}$; y 表示 y 轴; E 为活化能, $kJ \cdot mol^{-1}$ 。

收稿日期: 2008-12-02; 修回日期: 2009-02-08

作者简介: 王亮(1984-),男,在读硕士研究生,研究方向为新型火工品的设计与研究。e-mail: l_wang_caep@yahoo.com

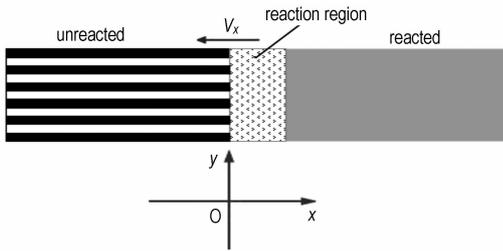


图 1 反应多层膜自持传播示意图
Fig.1 Schematic of a self-propagating multilayer film

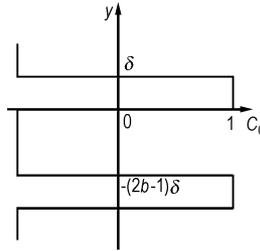


图 2 多层膜的理想成分函数
Fig.2 Ideal initial composition of multilayers

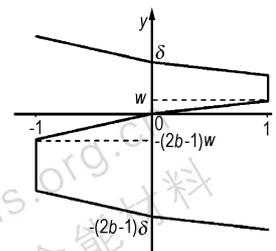


图 3 多层膜预混为线性时的成分函数
Fig.3 Linear premixing composition profile of multilayer films

方程(3)可用分离变量法求解,设 $C(F, y) = M(F)N(y)$, 有:

$$\frac{v_x}{D_0 M(F)} \frac{1}{\partial F} \frac{\partial M}{\partial F} = \frac{1}{N(y)} \frac{\partial^2 N}{\partial y^2} \quad (4)$$

令(4)式等于 $-\xi^2$, 通过求解两个独立的常微分方程, 可得:

$$\begin{cases} M(F) = K_0 \exp\left(-\frac{D_0 \xi^2 F}{v_x}\right) \\ N(y) = K_1 \sin(\xi y) + K_2 \cos(\xi y) \end{cases} \quad (5)$$

式中, K_0, K_1, K_2 为积分常数, ξ^2 为特征值, 可通过边界条件和初始条件确定这些未知参数。

当 $F \rightarrow 0$ 时, 即燃烧阵面前方, 属于未反应区, 因此, $C(F, y) = C_0(y)$, 将其写为傅立叶级数形式:

$$C_0(y) = \sum_{n=1}^{\infty} (k_{n1} \cos(\xi_n y) + k_{n2} \sin(\xi_n y)) \quad (7)$$

$$k_{n1} = \frac{1}{b\delta} \int_0^{2b\delta} C_0(y) \cos(\xi_n y) dy,$$

$$k_{n2} = \frac{1}{b\delta} \int_0^{2b\delta} C_0(y) \sin(\xi_n y) dy,$$

$\xi_n = n\pi/b\delta$ 。因此, 成分函数为:

$$C(F, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[(k_{n1} \cos(\xi_n y) + k_{n2} \sin(\xi_n y)) \exp\left(-\frac{D_0 \xi_n^2 F}{v_x}\right) \right] \quad (8)$$

Mann 模型解热传导方程得到下式^[8],

$$\kappa \frac{\partial T_x}{\partial x} = -v_x Q_x(C) \quad (9)$$

根据反应物的热力学性能, $Q_x(C)$ 可表示为^[8]

$$Q_x(C) = -\rho c_p (T_{10} - T_0) C \quad (10)$$

$$Q_x(C) = -\rho c_p (T_{10} - T_0) C^2 \quad (11)$$

式中, T_{10} 为绝热反应温度, K; T_0 为初始温度, K; 通过将方程(10)或方程(11)代入方程(9), 并求解方程(8)和方程(9)的联立方程组, 且 $\lambda = \kappa/\rho c_p$, 可得到当 $Q_x(C) = -\rho c_p (T_{10} - T_0) C$ 时, 传播速度为:

$$v_x^2 = \left[\sum_{n=1}^{\infty} (k_{n1} \sin(\xi_n \delta) - k_{n2} \cos(\xi_n \delta) + k_{n2}) / \xi_n^3 \right]^{-1} \frac{\lambda D_0 R T_1^2 \delta}{E (T_{10} - T_0)} \exp(-E/RT_1) \quad (12)$$

类似地, 当 $Q_x(C) = -\rho c_p (T_{10} - T_0) C^2$ 时, 传播速度为

$$v_x^2 = \left[\sum_{n=1}^{\infty} (k_n / \xi_n^3) \right]^{-1} \frac{4\lambda D_0 R T_1^2 \delta}{E (T_{10} - T_0)} \exp(-E/RT_1) \quad (13)$$

式中, $k_n = (k_{n1}^2 - k_{n2}^2) \cos(\xi_n \delta) \sin(\xi_n \delta) - 2k_{n1} k_{n2} \cos^2(\xi_n \delta) + (k_{n1}^2 + k_{n2}^2) \xi_n \delta + 2k_{n1} k_{n2} \delta$ 。

方程(12)和方程(13)是 Mann 模型改进后的解。当 $b = 1$ 时, 单层厚度比为 1, 此时, 这两个方程应退化为 Mann 模型的解。

4 改进模型的验证

当 Al/Ni 多层膜的原子比为 1 : 1 时, 其单层厚度比约为 3 : 2, 而 Mann 模型假设其厚度比为 1, 与实际情况不符。采用本研究提出的扩展模型, 当 b 取 5/6 时, 可得到 $\delta_{Al}/\delta_{Ni} = 3/2$ 。Al/Ni 多层膜的热力学试验表明其生成焓与成分近似呈一抛物线关系^[9], 因此, 采用方程(13)计算 Al/Ni 多层膜中反应波的传播速度, 采用的计算参数为 $\rho = 5800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $c_p = 830 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\lambda = 2.18 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_0 = 2.18 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $E = 137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T_{10} = 1958 \text{ K}$ 。

将本文计算结果和 Mann 模型的计算结果与文献[10]的试验结果进行了比较, 结果如图 3 所示。对任意一种模型, 预混层的总厚度均为 2 nm。可以看出, 本文的计算结果与试验结果吻合较好, 而 Mann 模型的计算结果偏大, 表明改进模型可用于计算单层厚度不相等的 Al/Ni 多层膜自持反应的传播速度。类似地, 只需替换方程中材料的物理特性参数值, 如 ρ, λ, E, D_0 等, 便可计算任意反应多层膜中反应波的传播速度。

从图 4 可以看出确实存在一个临界厚度, 且当对层厚度 δ_{bi} (单层 Al 和单层 Ni 的厚度之和) 小于临界值 δ_{cr}

时,传播速度与对层厚度成正比;而 δ_{bi} 大于 δ_{cr} 时,速度与对层厚度成反比。对层厚度小的多层膜速度降低主要是由于预混层的存在,从而降低了生成热和反应温度,进而减缓组分间的原子扩散,最后导致了传播速度的降低。

进一步研究了 Al/Ni 多层膜预混层厚度 w 对反应传播速度的影响如图 5 所示,当 δ_{bi} 较小时,传播速度迅速降低,因剩余的反应物比例很小导致反应温度大大降低。而当 δ_{bi} 较大时,预混的影响几乎可以忽略,表现为当对层厚度大于 80 nm 时,不同 w 值对应的传播速度曲线基本重合。同时,临界厚度随着 w 的增加有所增大。

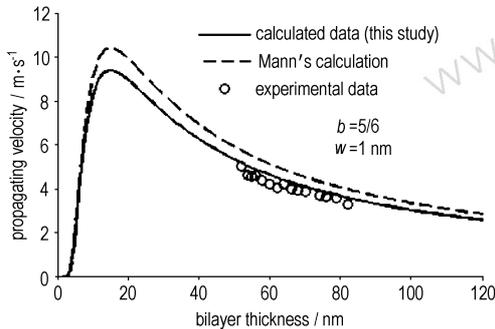


图 4 Al/Ni 反应多层膜的计算结果与试验数据对比图

Fig. 4 Comparison of theoretical and experimental propagating velocity for Al/Ni multilayer films

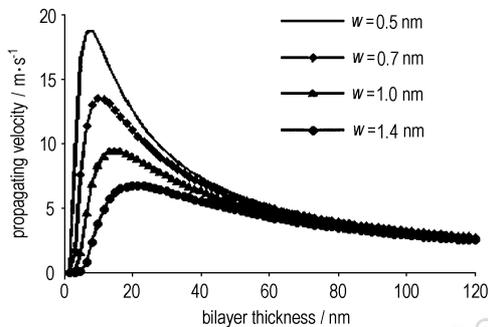


图 5 Al/Ni 多层膜预混厚度对其传播速度的影响

Fig. 5 Effects of premixing layer thickness on propagating velocity of Al/Ni multilayer films

5 结 论

(1) 将只能计算等厚多层膜中反应波传播速度的 Mann 模型扩展至适用于任意多层膜; 计算了 Al/Ni 多层膜中反应波的传播速度, 与文献中的试验结果相吻合, 验证了本研究提出的模型。

(2) 对任意反应多层膜, 存在一个临界厚度 δ_{cr} 。当对层厚度 δ_{bi} 小于 δ_{cr} 时, 速度与 δ_{bi} 成正比; 当 δ_{bi} 大于 δ_{cr} 时, 速度与 δ_{bi} 成反比。

参考文献:

- [1] Barbee T B, Weihs T P. Self-propagating Exothermic Reactions in Multilayer Materials: US Patent No. 5538795 [P], 1996.
- [2] Weihs T P, Gavens A J, Reiss M E, et al. Self-propagating Exothermic Reactions in Nanoscale Multilayer Materials, in Chemistry and Physics of Nanostructures and Related Non-equilibrium Materials [M]. Warrendale PA: TMS, 1997: 75.
- [3] Dyer T S, Munir Z A, Ruth V. The combustion synthesis of multilayer NiAl systems [J]. *Scr Metall Mater*, 1994, 30: 1281 - 1286.
- [4] Weihs T P. Self-propagating Reactions in Multilayer Materials [M]. Chapter in Handbook of Thin Film Process Technology, edited by Glocker D A and Shah S I. IOP Publishing, 1998.
- [5] Armstrong R, Koszykowski M. Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials [M]. New York: VCH, 1990: 88.
- [6] Armstrong R. Models for gasless combustion in layered materials and random media [J]. *Comb Sci Technol*, 1990, 71 (4): 155 - 174.
- [7] Armstrong R. Theoretical models for the combustion of alloyable materials [J]. *Metall Trans A*, 1992, 23: 2339 - 2347.
- [8] Mann A B, Gavens A J, Reiss M E, et al. Modeling and characterizing the propagation velocity of exothermic reactions in multilayer foils [J]. *J Appl Phys*, 1997, 82 (3): 1178 - 1188.
- [9] Schäfer K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys [M]. New York: Wiley, 1963: 426.
- [10] Duckham A, Spey S J, Wang J, et al. Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium [J]. *J Appl Phys*, 2004, 96 (4): 2336 - 2342.

Modeling the Propagating Velocity of Reaction Waves in Al/Ni Multilayer Films

WANG Liang, HE Bi, JIANG Xiao-hua, FU Qiu-bo, WANG Li-ling

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: To study the application of Al/Ni multilayer films in micro/nano ignition apparatus, the propagating velocity of reaction waves in multilayer films was calculated by extended Mann model. The Mann mathematical model was extended by defining the layer thickness ratio to be $\delta : (2b - 1)\delta$ so as to account for multilayer films that have alternating layers with different layer thickness. The propagating velocity of reaction waves in Al/Ni multilayer films was computed and the calculation results agree with the experimental results, which verified the extended model. Results show that there is a critical layer thickness, below which the propagating velocity increases with the increasing of bilayer thickness; while above the critical value, a reverse relation is observed.

Key words: compound materials; nano-scale reactive multilayer film; self-propagating; mathematical modeling; Al/Ni