

УДК 536.46+541.124

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЪЕМНОГО И ВОЛНОВОГО БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ В ГИБРИДНОЙ СМЕСИ АКТИВИРОВАННЫХ И НЕАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

О. В. Лапшин¹, В. Г. Прокофьев^{1,2}¹Томский научный центр СО РАН, 634021 Томск, ovlap@mail.ru²Томский государственный университет, 634050 Томск

С помощью построенных в макроскопическом приближении математических моделей проведено теоретическое исследование процессов объемного и волнового синтеза в гибридной смеси, состоящей из неактивированных и активированных порошков одного и того же состава. Исследована динамика синтеза в зависимости от доли активированного порошка при различных значениях параметров предварительной механоактивации. Получены аналитические формулы для приближенных оценок температуры и времени синтеза в неактивированном и активированном составах.

Ключевые слова: порошковая смесь, механическая активация, объемное горение, волновое горение, избыточная энергия, межфазная поверхность, химическое превращение.

DOI 10.15372/FGV20210409

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метод механической активации (МА) химических превращений используется для стимулирования различных твердофазных реакций и является перспективным способом получения функциональных композиционных материалов различного практического назначения. В большинстве случаев механоактивацию исходных реакционных смесей осуществляют в энергонапряженной мельнице — механоактиваторе [1–3].

Метод МА предоставляет дополнительные возможности для расширения номенклатуры низкоэнергетических систем, в которых становится возможным проведение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4–10].

Другое немаловажное преимущество предварительной активации смеси — возможность управления процессом СВС. В этой связи особый интерес представляет разделение стадий механического возбуждения и химического превращения, на первой из них происходит активация смеси, а на второй инициируется хими-

ческое превращение вне механоактиватора. Такой двухстадийный процесс эффективен в экзотермических системах для реализации СВС.

Например, в [4, 5] установлено, что с продлением времени предварительной механоактивации температура самовоспламенения порошковой смеси на втором этапе механосинтеза резко снижается. В [6, 7] обнаружено увеличение температуры и скорости горения в механоактивированных составах, в [9] определены оптимальные условия предварительной МА для синтеза в системе Ti—Ni. В [10] установлено, что предварительная МА реакционной смеси Ni + Al + C позволила расширить пределы содержания добавки углерода, при которых возможен СВС.

Еще одним способом управления процессом механосинтеза является его осуществление в гибридной реакционной смеси, состоящей из неактивированных и активированных порошков одного и того же состава [11, 12]. В этом случае, варьируя объемную долю активированного порошка, можно оказывать существенное влияние на режимы механохимического синтеза в такой смеси.

Цель настоящей работы — построение в макроскопическом приближении математической модели двухэтапного механохимического синтеза в гибридной смеси, состоящей из неак-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00081).

© Лапшин О. В., Прокофьев В. Г., 2021.

тивированных и активированных порошков одного и того же химического состава.

Рассматривается образец, состоящий из стехиометрической порошковой смеси компонентов А и В, образующей в одностадийной химической реакции продукт F, массовая концентрация компонента А в котором равна c_0 . Часть смеси объемной долей v_a подвергается предварительной механической активации. Полагаем плотности всех веществ одинаковыми. В этом случае объемные доли веществ, составляющих реагирующую порошковую смесь, будут равны их массовым концентрациям.

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ А + В

МА порошковой смеси приводит к активации порошковых компонентов, их измельчению и агломерации в частицы механокомполитов АВ с развитой внутренней (межфазной) поверхностью. Принимаем следующие допущения:

— начальным этапом образования механокомполитов пренебрегаем. Поэтому полагаем, что в исходном состоянии активированная смесь состоит из эквивалентных сферических частиц механокомполитов, соотношение реагентов в которых соответствуют их соотношению в смеси;

— процесс механоактивации осуществляется в изотермических условиях при начальной температуре смеси T_0 ;

— образованием продукта F на стадии МА пренебрегаем.

В этом случае систему уравнений, описывающих динамику измельчения механокомполитов АВ в ходе ее механической обработки, можно представить в виде [13]

$$\frac{ds}{dt} = \left(1 - \frac{s}{s_{\max}}\right)k. \quad (1)$$

В [14] получено уравнение, выражающее изменение относительной площади межфазной поверхности в механокомполите от времени механической активации. Для приближенных оценок данной величины можно воспользоваться более простым соотношением [15], которое запишем следующим образом:

$$G(t) \approx Kc_0(1 - c_0) \times \left[t + \frac{s_{\max}}{k} \exp\left(-\frac{kt}{s_{\max}} - 1\right) \right] + 1. \quad (2)$$

В (1) и (2) используются обозначения: t — время, s , s_{\max} — текущая и максимально достижимая для заданных условий МА удельная поверхность механокомполита, G — относительная межфазная поверхность в механокомполитах, c_0 — массовая доля реагента, k , K — коэффициенты измельчения и агломерации исходных частиц реагентов в механокомполиты. Отметим, что согласно (2) $G = 1$ в исходной (неактивированной) порошковой смеси ($t = 0$), а размер частицы механокомполита r связан с его удельной поверхностью соотношением $r = 3/s$.

Уравнение для скорости изменения избыточной энергии в компонентах представим в виде [16]

$$\frac{d\varphi_i}{dt} = I_i - \varphi_i m_i \exp\left(-\frac{U_i - \varphi_i}{RT_a}\right), \quad i = A, B. \quad (3)$$

Здесь T_a — температура активируемой смеси ($T_a = T_0$), I_i — скорость накопления избыточной энергии в i -м компоненте, U_i — энергия активации релаксации избыточной энергии в реагенте i , R — универсальная газовая постоянная, m_i — предэкспонент, φ_i — избыточная энергия в реагенте i , заключенная в образующихся в ходе МА структурных дефектах, природа которых может быть разнообразной. Например, в экспериментальной практике о запасенной в структурных дефектах избыточной энергии судят по уширению пиков рентгеновской дифракции, считая относительное уширение пропорциональным избыточной энергии [17]. Оценить входящие в (3) эффективные кинетические константы можно с помощью метода обратной задачи, воспользовавшись соответствующими экспериментальными данными, как это было сделано, например, в работах [18–20] для систем титан — азот и никель — алюминий.

Избыточная энергия единицы объема механокомполита φ_{AB} равна сумме избыточных энергий реагентов, умноженных на их массовые доли:

$$\varphi_{AB} = \varphi_A c_0 + \varphi_B(1 - c_0). \quad (4)$$

Начальные условия:

$$t = 0: s = s_0, \varphi_A = 0, \varphi_B = 0. \quad (5)$$

2. СТАДИЯ СИНТЕЗА ПРОДУКТА РЕАКЦИИ

Считаем, что порошковая среда состоит из смеси неактивированного порошка $A + B$ и равномерно распределенных по смеси активированных частиц механокомпозитов AB (рис. 1, *a*). Смесь сформована в цилиндр диаметром D и длиной L (рис. 1, *б*). Инициирование химического взаимодействия в образце осуществляется в двух режимах: 1) объемного синтеза за счет равномерного прогрева образца внешним источником энергии, 2) волнового синтеза, осуществляемого с помощью локального инициирования реакции на поверхности образца (например, накаливаемой стенкой). Помимо сделанных выше допущений, примем следующие:

— процесс синтеза продукта из смеси порошков $(A + B) + AB$ осуществляется в адиабатических условиях;

— химическая реакция между механокомпози- тами и частицами неактивированной смеси не учитывается;

— на стадии синтеза релаксация избыточной энергии в смеси происходит только за счет химического превращения. Причем в ходе химического превращения осуществляется полная

нормализация структуры продукта [16] (реа- генты не передают структурные дефекты фа- зе F).

2.1. Уравнение химического превращения

Скорость синтеза для одностадийной необ- ратимой реакции $A + B \rightarrow F$ запишем в виде кинетического уравнения:

для неактивированной смеси

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6)$$

для активированной смеси

$$\frac{d\alpha_a}{dt} = G(t_a)f(\alpha_a)k_0 \exp\left(-\frac{E - \varphi_{AB}(t_a)}{RT_a}\right). \quad (7)$$

Здесь T , T_a — температура соответственно неактивированной и активированной смесей, α , α_a — глубина химического превращения соот- ветственно в неактивированной и активирован- ной смесях, выраженная как отношение исход- ной массы каждой из смесей $A + B$ и AB к мас- се ее продукта, t_a — время предварительной MA , $f(\alpha)$, $f(\alpha_a)$ — кинетические законы, k_0 — предэкспонент, E — энергия активации.

2.2. Уравнение теплового баланса

Динамику температуры в гибридном об- разце опишем уравнением энергии, учитыва- ющим теплообмен между неактивированным и активированным составами, тепловыделение от химического превращения, а также измене- ние температуры, обусловленные релаксацией структурных дефектов, содержащихся в объе- ме предварительно активированного вещества.

2.2.1. Объемный синтез

Полагаем, что за счет внешнего источника энергии нагрев порошкового образца осуществ- ляется с постоянной скоростью W . Учитывая, что неактивированная смесь находится в объе- ме $V - V_a$, а активированная в объеме V_a , за- пишем уравнения тепловых балансов для неак- тивированной и активированной смесей, нахо- дящихся в общем объеме образца V :

$$\begin{aligned} (V - V_a)c\rho \frac{dT}{dt} &= \\ &= (V - V_a)\rho Q \frac{d\alpha}{dt} - S_*\beta(T - T_a) + \Psi, \quad (8) \end{aligned}$$

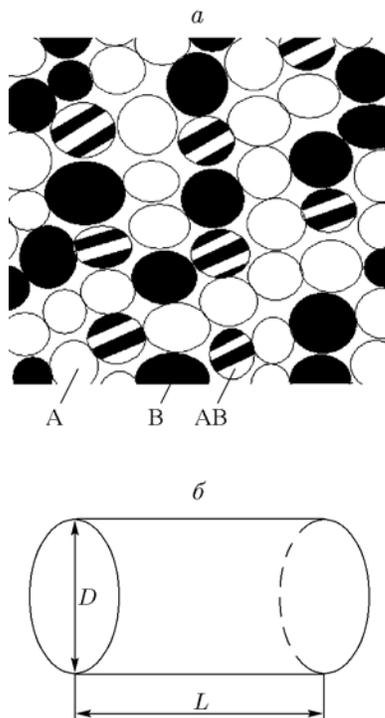


Рис. 1. Порошковая среда $(A + B) + AB$ (*a*) и внешний вид реакционного образца (*б*)

$$V_a c \rho \frac{dT_a}{dt} = V_a \rho Q \frac{d\alpha}{dt} + V_a a_\varphi \frac{d\varphi}{dt} - S_* \beta (T_a - T) + \Psi_a. \quad (9)$$

Здесь $c = c_A c_0 + c_B(1 - c_0)$, $\rho = \rho_A c_0 + \rho_B(1 - c_0)$ — теплоемкость и плотность смеси, c_A , c_B , ρ_A , ρ_B — теплоемкость и плотность компонентов А и В соответственно, Q — тепловой эффект реакции, a_φ — коэффициент, имеющий размерность м³/моль, β , S_* — коэффициент теплообмена и площадь поверхности контакта между смесями А + В и АВ, Ψ , Ψ_a — скорость изменения теплоприхода за счет внешнего источника в неактивированной и активированной смесях соответственно. Так как реакционный образец имеет форму цилиндра, в этом случае $V = \pi L D^2 / 4$.

Проведем оценку входящего в (8) и (9) параметра S_* . Так как частица механокомпозиата имеет сферическую форму, а площадь S_* равна суммарной величине площадей поверхности всех механоактивированных частиц, то можно записать

$$S_* = 4\pi r^2 N, \quad (10)$$

где N — количество частиц механокомпозиата в образце. Принимая во внимание, что $N = 3V_a / (4\pi r^3)$ и $r = 3/s$, соотношение (10) перепишем в виде

$$S_* = V_a s. \quad (11)$$

Учитывая, что $v_a = V_a / V$, а также используя (11), уравнения (8) и (9) перепишем следующим образом:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{c} \rho \frac{d\alpha}{dt} - \frac{v_a s \beta}{(1 - v_a) c \rho} (T - T_a) + W, \quad (12)$$

$$\frac{dT_a}{dt} = \frac{Q}{c} \frac{d\alpha_a}{dt} + \frac{s \beta}{c \rho} (T - T_a) - \frac{a_\varphi}{c \rho} \frac{d\varphi}{dt} + W, \quad (13)$$

где $\Psi / [(V - V_a) c \rho] = \Psi_a / (V_a c \rho) = W$.

Отметим, что изменению температуры в пренебрежении ее распределением в элементе структуры порошкового образца (например, в механокомPOSITE или частицах неактивированной смеси) отвечают малые значения числа Био ($Bi = \beta r / \lambda \ll 1$). Отсюда следует, что безградиентный режим нагрева реализуется при $r \ll \lambda / \beta$. Если положить, например, для металлов теплопроводность равной

$\lambda \approx 10 \div 100$ Вт/(м·К), а коэффициент теплоотдачи $\beta \approx 10 \div 100$ Вт/(м²·К), то характерный размер элемента структуры для инициирования в нем объемного режима синтеза должен удовлетворять условию $r \ll 10^{-2}$ м. Считаем, что данное условие выполняется как для порошковых частиц в неактивированной смеси, так и для измельченных в процессе МА частиц механокомпозиатов.

2.2.2. Волновой синтез

Рассматривается одномерная дискретная модель синтеза порошковой смеси, состоящей из плоских реакционных слоев двух типов: неактивированных и активированных (рис. 2). Распределение исходных реагентов в слое равномерное. Соотношение объемов неактивированных и активированных слоев $(1 - v_a) / v_a$. Примыкающие друг к другу два слоя (неактивированный и активированный) образуют элемент структуры (ячейку) общим размером x' . Соответственно, размер слоя неактивированной смеси будет определяться выражением

$$x'' = \left(\frac{1 - v_a}{v_a} \right) x''_a.$$

Отсюда $x' = x'' + x''_a$.

На границах между слоями задаются условия идеального теплового контакта. В этом случае уравнение теплопроводности в состоящем из смеси порошков (А + В) + АВ реакционном образце имеет вид:

$$c \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \frac{\partial \alpha}{\partial t},$$

$$(j - 1)x' < x < (j - 1)x' + x''; \quad (14)$$

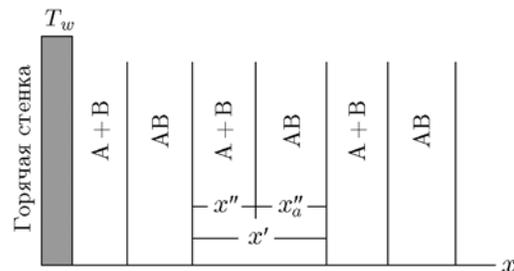


Рис. 2. Структура гибридного образца

$$c\rho \frac{\partial T_a}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T_a}{\partial x^2} + Q\rho \frac{\partial \alpha_a}{\partial t} - a_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial t},$$

$$(j-1)x' + x'' < x < (j-1)x' + x'' + x_a'', \quad (15)$$

где $\lambda = \lambda_A c_0 + \lambda_B(1 - c_0)$, λ_A , λ_B — теплопроводность смеси и реагентов, x — пространственная координата, j — порядковый номер ячейки ($j = \overline{1, N}$), N — количество ячеек. Принимая во внимание равенство теплофизических свойств активированных и неактивированных слоев, условия на границах между слоями можно взять в виде

$$T = T_a, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T_a}{\partial x} \quad (j = \overline{1, N-1}). \quad (16)$$

На стадии синтеза входящий в (13), (15) член $\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ будет определяться соотношением для избыточной энергии в активированной порошковой смеси, содержащей как активированные исходные реагенты, так и нормализованный продукт F:

$$\begin{aligned} \varphi &= [\varphi_A c_0 + \varphi_B(1 - c_0)](1 - \alpha_a) = \\ &= \varphi_{AB}(t_a)(1 - \alpha_a). \end{aligned} \quad (17)$$

2.3. Начальные и граничные условия

Объемный синтез:

$$t = 0:$$

$$T = T_0, \quad T_a = T_0, \quad \alpha = 0, \quad \alpha_a = 0. \quad (18)$$

Волновой синтез:

$$t = 0:$$

$$\begin{aligned} T(x) = T_a(x) = T_0, \quad \alpha(x) = \alpha_a(x) = 0, \\ 0 \leq x \leq L \rightarrow \infty; \end{aligned} \quad (19)$$

$$x = 0:$$

$$T = T_w \quad (t < t_w), \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (t \geq t_w); \quad (20)$$

$$x = L \rightarrow \infty:$$

$$T_a = T_0. \quad (21)$$

В (19), (20) T_w , t_w — температура накаленной стенки и время ее соприкосновения с образцом.

3. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ В БЕЗРАЗМЕРНОМ ВИДЕ

С целью сокращения числа параметров, выделения основных из них, удобства анализа и вычислений будем использовать следующие безразмерные величины:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{t}{t_*} \left(t_* = \gamma \frac{\exp(E/RT_*)}{k_0} \right), \\ \tau_w &= \frac{t_w}{t_*}, \quad \tau_a = \frac{t_a}{t_*}, \quad \gamma = \frac{cRT_*^2}{EQ}, \quad \gamma_* = \frac{c\rho T_*}{a_\varphi E}, \end{aligned}$$

$$\xi = x \sqrt{\frac{c\rho k_0 \exp(-E/RT_*)}{\gamma \lambda}},$$

$$\xi' = x' \sqrt{\frac{c\rho k_0 \exp(-E/RT_*)}{\gamma \lambda}},$$

$$\xi'' = x'' \sqrt{\frac{c\rho k_0 \exp(-E/RT_*)}{\gamma \lambda}},$$

$$\xi_a'' = x_a'' \sqrt{\frac{c\rho k_0 \exp(-E/RT_*)}{\gamma \lambda}},$$

$$\xi_l = L \sqrt{\frac{c\rho k_0 \exp(-E/RT_*)}{\gamma \lambda}},$$

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_*^2} (T_0 - T_*), \quad \theta = \frac{E}{RT_*^2} (T - T_*),$$

$$\theta_a = \frac{E}{RT_*^2} (T_a - T_*), \quad \theta_w = \frac{E}{RT_*^2} (T_w - T_*),$$

$$\delta = \frac{s}{s_{\max}}, \quad \text{Ar} = \frac{RT_*}{E}, \quad \vartheta = \beta \frac{s_{\max} t_*}{c\rho},$$

$$\Delta_A = \frac{I_A t_*}{RT_*}, \quad \Delta_B = \frac{I_B t_*}{RT_*}, \quad \psi_A = \frac{\varphi_A}{RT_*},$$

$$\psi_B = \frac{\varphi_B}{RT_*}, \quad \psi_{AB} = \frac{\varphi_{AB}}{RT_*}, \quad \psi = \frac{\varphi}{RT_*},$$

$$\mu_A = m_A \exp\left(-\frac{U_A}{RT_*}\right) t_*,$$

$$\mu_B = m_B \exp\left(-\frac{U_B}{RT_*}\right) t_*,$$

$$\varepsilon_A = \frac{U_A}{E}, \quad \varepsilon_B = \frac{U_B}{E},$$

$$\kappa = kt_*, \quad \eta = Kt_*, \quad q = \frac{Wt_*E}{RT_*^2}.$$

В качестве характерной температуры взята адиабатическая температура горения неактивированной смеси: $T_* = T_0 + Q/c$.

В безразмерном виде основные уравнения и соотношения записанной выше математической модели принимают следующий вид.

3.1. Стадия механической активации

$$\frac{d\delta}{d\tau} = (1 - \delta)\kappa, \quad (22)$$

$$G(\tau) =$$

$$= \eta c_0(1 - c_0) \left[\tau + \frac{\exp(-\kappa\tau) - 1}{\kappa} \right] + 1, \quad (23)$$

$$\frac{d\psi_i}{d\tau} =$$

$$= \Delta_i - \gamma\mu_i \exp\left(\frac{\varepsilon_i\theta_a + \psi_i}{1 + \text{Ar}\theta_a}\right) \quad (i = A, B), \quad (24)$$

$$\psi_{AB} = \psi_A c_0 + \psi_B(1 - c_0), \quad (25)$$

$$\tau = 0: \quad \delta = 0, \quad \psi_A = 0, \quad \psi_B = 0. \quad (26)$$

3.2. Стадия синтеза продукта реакции

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \gamma f(\alpha) \exp\left(\frac{\theta}{1 + \text{Ar}\theta}\right), \quad (27)$$

$$\frac{d\alpha_a}{d\tau} =$$

$$= \gamma G(\tau_a) f(\alpha_a) \exp\left(\frac{\theta_a + \psi_{AB}(\tau_a)}{1 + \text{Ar}\theta_a}\right). \quad (28)$$

3.2.1. Объемный синтез

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\alpha}{d\tau} - \frac{v_a \delta \vartheta}{1 - v_a} (\theta - \theta_a) + q, \quad (29)$$

$$\frac{d\theta_a}{d\tau} =$$

$$= \left(\frac{1}{\gamma} + \frac{\psi_{AB}(\tau_a)}{\gamma_*} \right) \frac{d\alpha_a}{d\tau} + \delta \vartheta (\theta - \theta_a) + q, \quad (30)$$

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_0, \quad \theta_a = \theta_0, \quad \alpha = 0, \quad \alpha_a = 0. \quad (31)$$

3.2.2. Волновой синтез

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

$$(j - 1)\xi' < \xi < (j - 1)\xi' + \xi'' \quad (j = \overline{1, N}), \quad (32)$$

$$\frac{\partial\theta_a}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta_a}{\partial\xi^2} + \left(\frac{1}{\gamma} + \frac{\psi_{AB}(\tau_a)}{\gamma_*} \right) \frac{\partial\alpha_a}{\partial\tau},$$

$$(j - 1)\xi' + \xi'' < \xi < (j - 1)\xi' + \xi'' + \xi_a''. \quad (33)$$

На правой границе слоя j :

$$\theta = \theta_a, \quad \frac{\partial\theta}{\partial\xi} = \frac{\partial\theta_a}{\partial\xi} \quad (j = \overline{1, N - 1}). \quad (34)$$

Начальные и граничные условия:

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

$$(0 \leq \xi \leq \xi_l \rightarrow \infty); \quad (35)$$

$$\xi = 0: \quad \theta = \theta_w \quad (\tau \leq \tau_w), \quad \frac{\partial\theta}{\partial\xi} = 0 \quad (\tau > \tau_w); \quad (36)$$

$$\xi = \xi_l \rightarrow \infty: \quad \theta_a = \theta_0. \quad (37)$$

4. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Задача (22)–(37) решена конечно-разностным методом с использованием схемы Эйлера, а также неявной схемы со вторым порядком аппроксимации по пространственной координате. Равенство теплофизических характеристик в активированных и неактивированных слоях позволило применить метод сквозного счета без явного выделения границы раздела между слоями. Непосредственно на границах между слоями задавались среднеарифметические значения кинетических констант. Верификация результатов численного решения включала в себя проверку на сеточную сходимость.

Параметры предварительной МА варьировались в следующих пределах: $v_a = 0 \div 1$, $G = 1 \div 200$, $\psi_{AB} = 0 \div 10$, $\gamma_* = 1 \div 10$.

4.1. Тепловой взрыв

Получим некоторые аналитические оценки задачи объемного синтеза в неактивированной и предварительно механоактивированной смесях. Для этого примем следующие допущения: режимы самовоспламенения порошковой смеси являются нормальными ($Ag \ll 1$), реакция химического превращения имеет нулевой порядок ($f(\alpha) \equiv 1$). Будем полагать, что порошковая смесь либо полностью не активирована, либо активирована, т. е. в этом случае в уравнениях (29) и (30) можно пренебречь членом, отвечающим за конвективный теплообмен. Также считаем, что на стадии нагрева порошковой смеси тепловыделение от химической реакции можно не учитывать, а непосредственно в области синтеза продукта реакции можно пренебречь влиянием от внешнего источника энергии. В этом случае температура прогрева смеси определяется равенством скоростей теплоприходов от внешних и внутренних источников энергии [21]. Поэтому запишем

$$\exp(\theta_1) = q, \quad (38)$$

$$\left(1 + \frac{\gamma}{\gamma_*} \psi_{AB}\right) G \exp(\theta_{1,a} + \psi_{AB}) = q,$$

где θ_1 , $\theta_{1,a}$ — температура прогрева соответственно неактивированной и активированной смесей. Используя (38) и уравнения (27)–(30) с учетом сделанных выше допущений и полагая

$\exp(-1/\gamma) \ll 1$, а также опуская промежуточные выкладки, в конечном итоге получим соотношения, определяющие температуру и время синтеза смеси:

$$\theta_f \approx \frac{1}{\gamma} + \ln q, \quad (39)$$

$$\tau_f \approx \frac{\ln q - \theta_0 + 1}{q}, \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \theta_{fa} &\approx \frac{1}{\gamma} + \psi_{AB} \left(\frac{\gamma}{\gamma_*} - 1 \right) + \ln \left[\frac{q}{(1 + \gamma/\gamma_*)G} \right] = \\ &= \theta_f + \psi_{AB} \left(\frac{\gamma}{\gamma_*} - 1 \right) - \\ &\quad - \ln \left[\left(1 + \frac{\gamma}{\gamma_*} \psi_{AB} \right) G \right], \quad (41) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau_{fa} &\approx \\ &\approx \frac{1}{q} \left\{ \ln q - \theta_0 + 1 - \ln \left[\left(1 + \frac{\gamma}{\gamma_*} \right) \psi_{AB} G \right] - \psi_{AB} \right\} = \\ &= \tau_f - \frac{1}{q} \left\{ \ln \left[\left(1 + \frac{\gamma}{\gamma_*} \psi_{AB} \right) G \right] - \psi_{AB} \right\}. \quad (42) \end{aligned}$$

Здесь θ_f , θ_{fa} , τ_f , τ_{fa} — соответственно температура и время синтеза в неактивированной и активированной смесях. Отметим, что соотношения (41) и (42) зависят от параметров ψ_{AB} (избыточная энергия), G (межфазная поверхность в механокомпозите) и γ_* (степень теплового вклада от релаксации структурных несовершенств в результате химической реакции), позволяющих проводить аналитическую оценку температуры и времени объемного синтеза в предварительно механоактивированной смеси.

На рис. 3,а представлена динамика структурных превращений механокомпозитов на стадии предварительной МА порошковой смеси в энергонапряженном измельчителе. Видно, что с увеличением времени МА за счет измельчения частиц происходит уменьшение размера последних, который приближается к своему предельному значению (кривая 1). Между тем во время циклов измельчение — агломерация наблюдается монотонный рост площади межфазной поверхности в механокомпозитах (кривая 2).

Можно отметить, что даже после того, как в ходе МА смеси достигается предел измельчения и размер частиц практически перестает

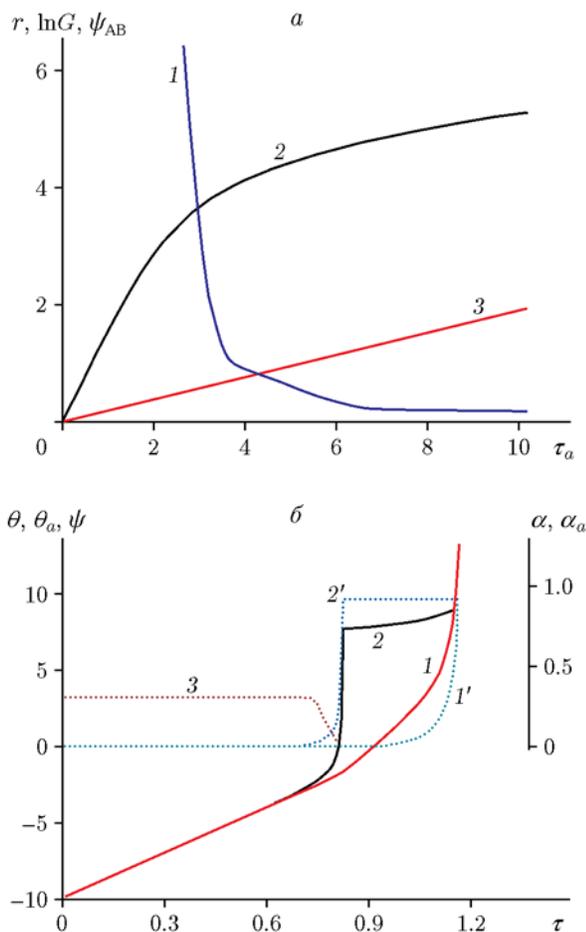


Рис. 3. Зависимости размера частиц (1), площади межфазной поверхности (2) и избыточной энергии в смеси (3) от времени механоактивации при $k = 1, \eta = 100, \Delta = 0.1$ (а). Динамика температуры (1, 2) и глубины химического превращения (1', 2') в неактивированной (1, 1') и активированной (2, 2') смесях, а также избыточной энергии в смеси (3) при $\psi_{AB} = 3, G = 100, q = 10, \gamma = 0.1, \gamma^* = 1, Ar = 0.08, v_a = 0.5, \vartheta = 1$ (б)

изменяться, внутренняя структура механокомполитов продолжает усложняться, а площадь межфазной поверхности и однородность распределения компонентов в них растут. Подобная эволюция структуры активируемой порошковой смеси хорошо соответствует данным экспериментальных исследований (например, [3]). Продление времени МА способствует увеличению избыточной энергии в порошковой смеси, которая накапливается в образующихся структурных дефектах (кривая 3).

Представленные на рис. 3,б зависимости отражают динамику синтеза в гибридной реак-

ционной смеси. Как видно из рисунка, в условиях теплообмена между неактивированными частицами компонентов А, В и механокомполитами АВ синтез в активированном составе осуществляется быстрее, чем в неактивированном (термограммы 1 и 2, кинетические зависимости глубины химического превращения 1' и 2' соответственно). Причем в результате химического превращения происходит нормализация структуры вещества в механокомполитах, приводящая к снижению в возбужденных реагентах запаса избыточной энергии (линия 3).

После завершения химического превращения в механокомполитах продолжается их нагрев за счет внешнего источника энергии. В этом случае прореагировавшие механокомполиты, с одной стороны, являются стоком тепла в неактивированную смесь А + В, а с другой — выступают в роли инертного разбавителя, уменьшающего общую реакционную способность гибридного образца.

Рис. 4 иллюстрирует влияние основных параметров механоактивации на температурно-временные характеристики процесса объемного синтеза в смеси, составленной из неактивированных и активированных порошков одного и того же состава. Видно, что увеличение доли активированного порошка интенсифицирует скорость теплообмена между механокомполитами и неактивированной смесью, тем самым снижаются температуры воспламенения θ_{ign} и $\theta_{ign,a}$ в неактивированном и активированном составах (рис. 4,а). Наряду с этим, с увеличением v_a уменьшается температура синтеза θ_f в неактивированной смеси, а химическое превращение исходных реагентов в продукт реакции в МА-составе завершается при более высоких значениях θ_{fa} . В то же время синтез как в неактивированной, так и в активированной смесях протекает быстрее, чем в составах с меньшим значением v_a . В итоге значения параметров синтеза продукта в смесях А + В и АВ сближаются с ростом v_a . Пояним, что представленные на рис. 4 величины θ_{ign} и $\theta_{ign,a}$ имеют смысл экстраполированной температуры воспламенения [22] и могут быть вычислены из соотношений $\theta_{ign} = q\tau_f + \theta_0$ и $\theta_{ign,a} = q\tau_{fa} + \theta_0$.

Повышение параметров предварительной механоактивации ψ_{AB} и G в механокомполитах приводит к преимущественному снижению температурно-временных характеристик в активированном и неактивированном соста-

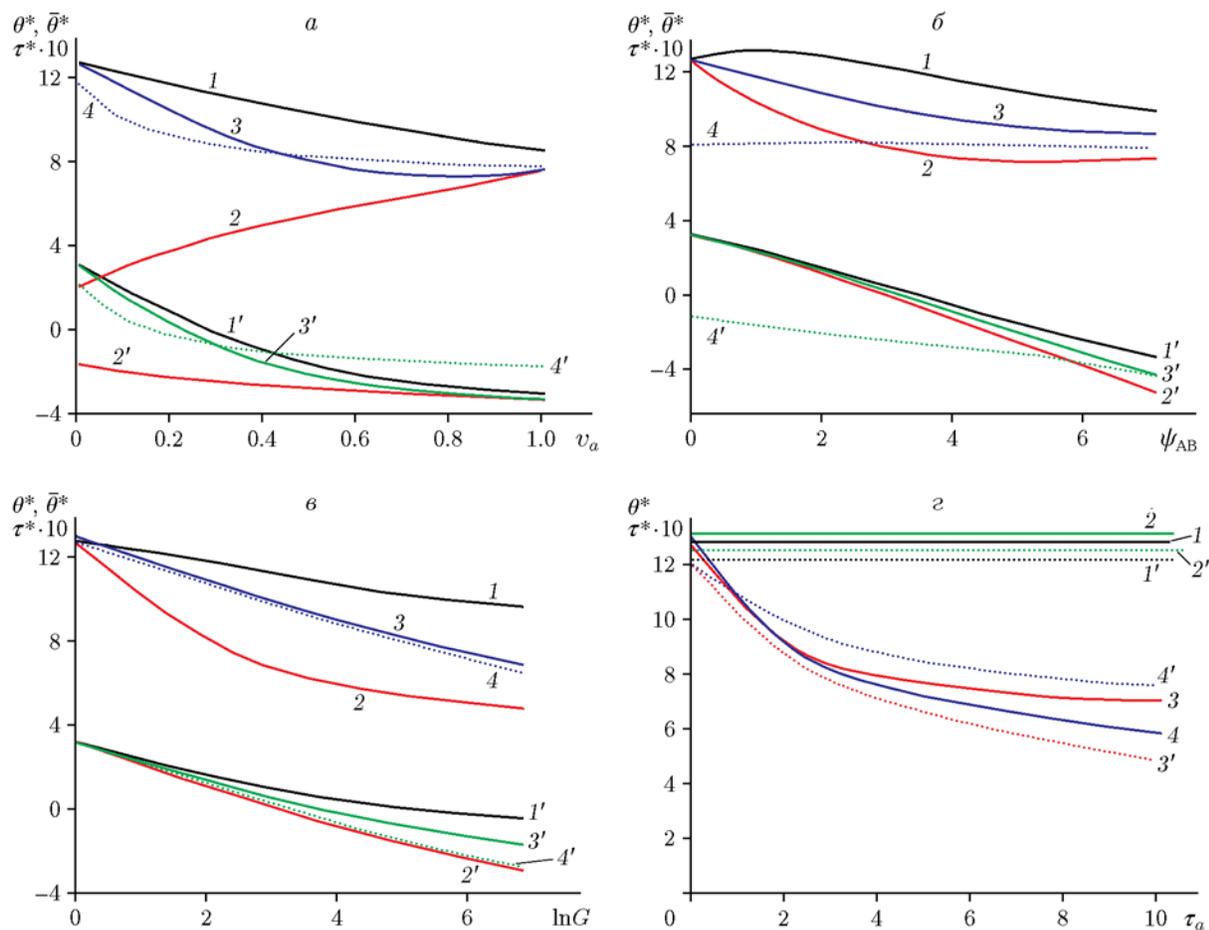


Рис. 4. Зависимости температур (1, 2) и времени ($1'$, $2'$) синтеза, средних температур синтеза (3) и воспламенения ($3'$), температур синтеза (4) и воспламенения ($4'$) в осредненной смеси от следующих параметров: объемной доли v_a при $\vartheta = 100$, $\psi_{AB} = 0$, $G = 100$ (а); от избыточной энергии ψ_{AB} при $\vartheta = 100$, $v_a = 0.5$, $G = 100$ (б); от относительной площади межфазной поверхности G при $\vartheta = 100$, $v_a = 0.5$, $\psi_{AB} = 0$ (в); $\theta^* = (\theta_f, \theta_{fa}, \theta_{ign}, \theta_{ign,a})$, $\tau^* = (\tau_f, \tau_{fa})$. Зависимости температуры (1, $1'$, 3, $3'$) и времени (2, $2'$, 4, $4'$) синтеза от времени предварительной механоактивации (г):

1–4 — численный расчет, $1'$ – $4'$ — аналитический расчет по формулам (39)–(42); 1, $1'$, 2, $2'$ — неактивированный состав, 3, $3'$, 4, $4'$ — активированный состав; остальные параметры соответствуют подписи к рис. 3

вах гибридной смеси (рис. 4, б, в).

Значениям средних температур воспламенения $\bar{\theta}^* = (1 - v_a)\theta_{ign} + v_a\theta_{ign,a}$ и синтеза $\bar{\theta}^* = (1 - v_a)\theta_f + v_a\theta_{fa}$ в гибридном образце соответствуют линии 3 и $3'$ на рис. 4, а–в. Видно, что средние температуры воспламенения и синтеза в смеси снижаются с увеличением значений параметров механоактивации. Полученный результат согласуется с данными работ [11, 12], в которых было показано, что комбинированный состав более активен по сравнению с неактивированной смесью и менее активен по сравнению с активированной. При этом от-

мечалось, что температура инициирования реакции синтеза в гибридной смеси снижалась с увеличением доли v_a .

В осредненной по параметрам механоактивации смеси ($\bar{G} = 1 \cdot (1 - v_a) + G \cdot v_a$, $\bar{\psi}_{AB} = v_a\psi_{AB}$) температуры воспламенения и синтеза (линии 4 и $4'$) близки к аналогичным средним температурам в комбинированном составе. Исключением является случай, когда варьируется запасенная в компонентах избыточная энергия ψ_{AB} (рис. 4, б). Здесь при малых значениях ψ_{AB} температуры воспламенения и синтеза в осредненной смеси значительно ниже

величин θ^* и $\bar{\theta}^*$, но с ростом запаса избыточной энергии начинают хорошо соответствовать аналогичным величинам для активированного состава.

Анализируя рис. 4, можно отметить, что температурный эффект от химической реакции в механоактивированном составе, который приближенно можно оценить из разности температур синтеза и воспламенения, увеличивается с ростом запасенной избыточной энергии. Данный факт объясняется дополнительным тепловыделением от отжига структурных несовершенств в образующемся продукте реакции.

Также можно констатировать, что аналитические оценки величин θ^* и τ^* для неактивированной и активированной смесей по формулам (39)–(42) удовлетворительно соответствуют численным расчетам данных параметров (рис. 4,з).

4.2. Волновой синтез

Найдем аналитические соотношения для скоростей горения в активированном и неактивированном составе. Для этого, применяя методику, подробно описанную, например, в работе [23], представим формулу для скорости волны горения в виде

$$u = T_f' \times \sqrt{\frac{\lambda R G k_0 \exp(E'/RT_f')}{Q' E' \rho} \left[\int_0^1 \frac{1 - \alpha'}{f(\alpha')} d\alpha' \right]^{-1}}. \quad (43)$$

Здесь для неактивированной смеси $T_f' = T_f = T_0 + Q/c$, $Q' = Q$, $E' = E$, $\alpha' = \alpha$, для активированной $T_f' = T_0 + Q/c + a_\varphi \varphi_{AB}/(c\rho)$, $Q' = Q + a_\varphi \varphi_{AB}/\rho$, $E' = E - \varphi_{AB}$, $\alpha' = \alpha_a$. Используя (43) и учитывая принятый выше кинетический закон, для скорости горения в безразмерных параметрах можно записать следующие соотношения:

в неактивированной смеси

$$\omega = \gamma, \quad (44)$$

в смеси активированных порошков

$$\omega = \left(1 + \frac{\psi_{AB} \text{Ar}}{\gamma^*} \right) \gamma \times$$

$$\times \sqrt{\frac{G \exp[\psi_{AB}(1 + \gamma^*)/(\gamma^* + \psi_{AB} \text{Ar})]}{[1 + (\gamma/\gamma^*)\psi_{AB}](1 - \text{Ar}\psi_{AB})}}. \quad (45)$$

В предельном случае отсутствия механического стимулирования смеси ($\psi_{AB} \rightarrow 0$ и $G \rightarrow 1$) выражение (45) переходит в (44).

На рис. 5 представлена зависимость средней скорости горения $\bar{\omega}$ в гибридном составе от объемной доли активированного порошка v_a при различных значениях параметров активации G (рис. 5,а) и ψ_{AB} (рис. 5,б). Видно, что с увеличением доли v_a наблюдается сначала медленный, а затем все более ускоряющийся рост

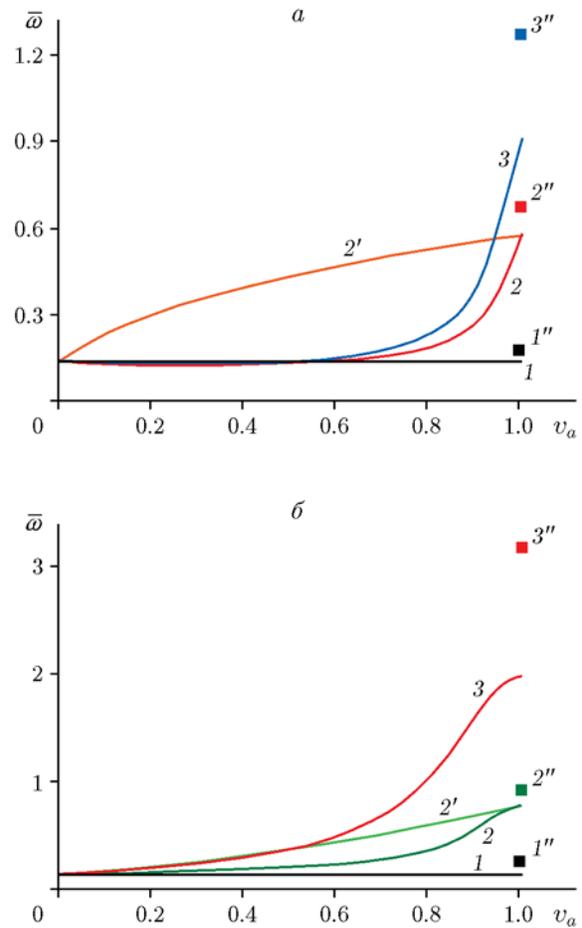


Рис. 5. Зависимость средней скорости горения от доли механоактивированной смеси в комбинационном составе при $\text{Ar} = 0.13$, $\gamma = 0.143$, $\gamma^* = 1$:

а — $\psi_{AB} = 0$, 1 — $G = 1$, 2 — $G = 20$, 3 — $G = 80$, 2' — осредненная смесь при $G = 20$; б — $G = 1$, 1 — $\psi_{AB} = 0$, 2 — $\psi_{AB} = 2$, 3 — $\psi_{AB} = 4$, 2' — осредненная смесь при $\psi_{AB} = 2$; точки 1'', 2'', 3'' — аналитический расчет по формуле (45)

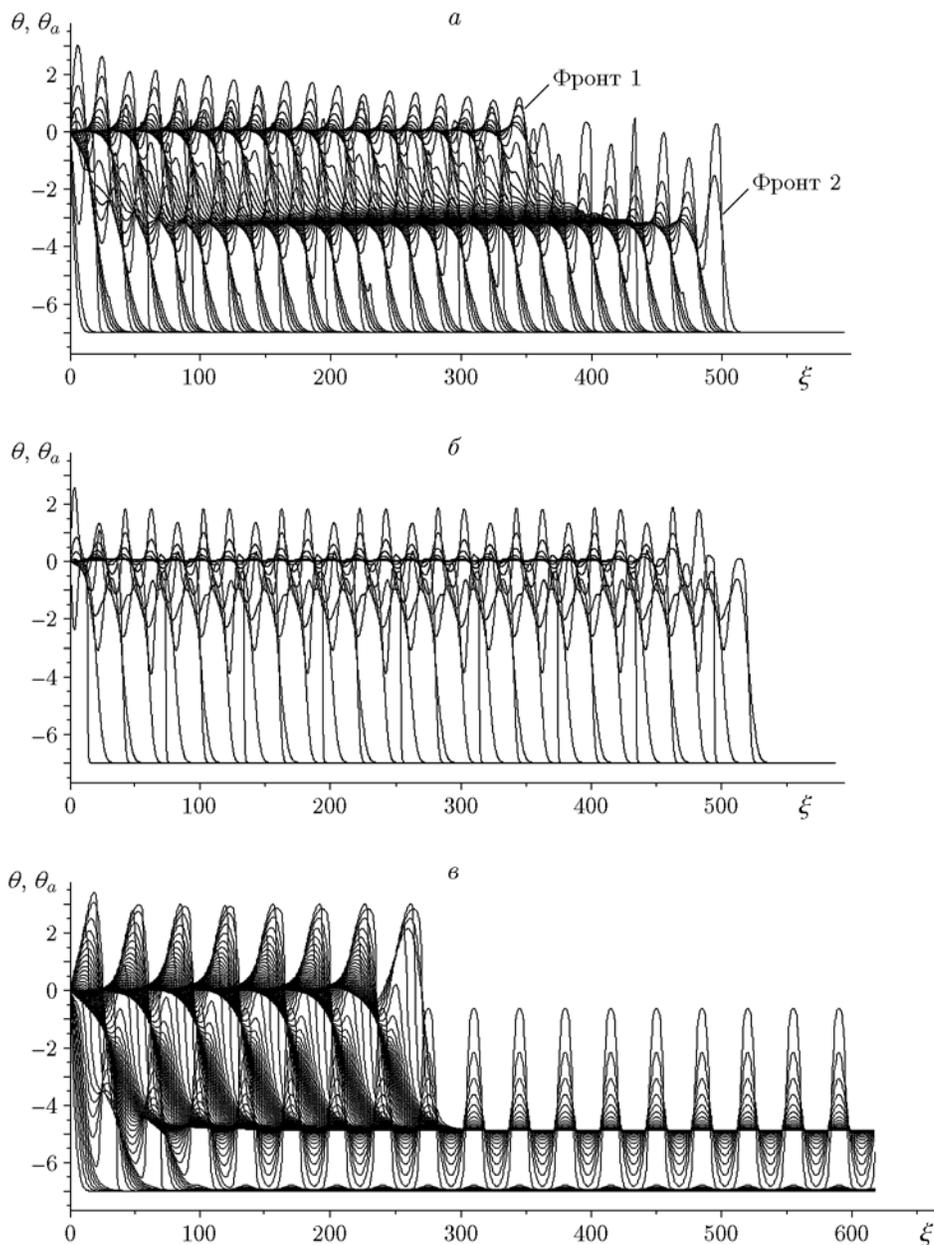


Рис. 6. Профили температуры, определяющие горение в гибридной реакционной смеси в режимах управления (а), слияния (б) и отрыва (в) при $\gamma^* = 10$; $G = 10$; $v_a = 0.5$ (а), 0.75 (б), 0.28 (в); $\psi_{AB} = 5$ (а, б) и 6 (в) (остальные параметры соответствуют подписи к рис. 5)

средней скорости горения. Данное поведение зависимостей $\bar{\omega}(v_a)$ обусловлено, с одной стороны, уменьшением энергии активации химической реакции с ростом запаса избыточной энергии в системе, а с другой — увеличением температуры горения выше адиабатической в результате выделившегося тепла от релаксации структурных несовершенств при химическом превращении. Причем чем дольше продолжается предварительная механическая обработка,

приводящая к более высоким значениям G и ψ_{AB} , тем интенсивнее протекает волновой синтез в гибридном образце (линии 1, 3). В полностью активированном образце ($v_a = 1$) имеет место стационарное распространение волны горения, в неактивированном и гибридном ($0 \leq v_a < 1$) — колебательное. Точками $1''$, $2''$ и $3''$ обозначены аналитические оценки по формуле (45) скорости горения неактивированной ($1''$) и активированной ($2''$, $3''$) смесей. Мож-

но констатировать, что аналитические расчеты удовлетворительно согласуются с численными, но с увеличением значений параметров МА погрешность определения скорости волны горения по формуле (45) растет.

Необходимо отметить, что, в отличие от режима теплового взрыва, характеристики волнового синтеза в гибридной и осредненной по параметрам МА смесях значительно отличаются друг от друга. В частности, скорость горения осредненной смеси (линия 3) является практически стационарной (пульсации слабые) и превышает таковую в комбинированном составе. Данное обстоятельство можно объяснить тем, что в гибридной смеси неактивированные слои исходных порошков существенно препятствуют быстрому распространению волны синтеза. В этом случае периоды вспышек в активированных слоях механокомпозигов будут чередоваться с интервалами депрессий, возникающих в толще неактивированного вещества.

В зависимости от доли активированного вещества и определяющих процесс параметров в гибридной смеси могут быть сформированы, в основном, два типа структур волны горения (рис. 6, а, б). При умеренных значениях доли активированного вещества реализуется режим управления (рис. 6, а). В этом режиме тепловые процессы в активированном составе начинают влиять на синтез в неактивированной смеси. Здесь распределение температуры по длине гибридного образца приобретает характерный стадийный вид в силу того, что скорость движения фронта горения в неактивируемой смеси (фронт 1) регулируется тепловым потоком, поступающим из зоны реакции в механокомпозигах (фронт 2). В результате фронты горения 1 и 2 следуют на некотором расстоянии друг от друга.

С увеличением доли активированного вещества имеет место режим слияния (рис. 6, б), который характеризуется существенным влиянием процессов химического превращения в механокомпозигах на неактивированную смесь. В этом случае происходит объединение зон горения в соседних слоях А + В и АВ.

Режим отрыва для волнового синтеза получить не удалось. Однако при определенных параметрах возможна реализация смешанного режима отрыва в гибридной реакционной смеси (рис. 6, в), в котором химическое реагирование в активированных слоях осуществля-

ется практически при начальной температуре в условиях, близких к тепловому взрыву, а в неактивированных смесях проходит в виде волны горения. В этом режиме зона первой реакции (в механокомпозигах АВ) распространяется, по сути, независимо от второй, инициированной в неактивированном составе А + В.

ВЫВОДЫ

1. В макроскопическом приближении построена математическая модель двухэтапного механохимического синтеза, описывающая неизотермические химические превращения в гибридной смеси, состоящей из неактивированных и активированных порошков одного и того же состава. Исследована динамика процесса в двух режимах синтеза: объемном (тепловой взрыв) и волновом.

2. Показано, что доля активированного состава является дополнительным независимым параметром, позволяющим регулировать процесс синтеза в гибридной порошковой смеси. С увеличением доли активированного состава происходят снижение температуры и времени реакции теплового взрыва и рост скорости горения в условиях волнового синтеза. При этом в зависимости от доли активированного состава горение может осуществляться в трех основных режимах: управления, слияния и смешанном. Режимы отличаются расположением фронтов синтеза в неактивированном и активированном слоях. В целом гибридная смесь более реакционноспособна по сравнению с неактивированной смесью и менее реакционноспособна по сравнению с активированной. На качественном уровне результаты численных расчетов совпадают с данными известных из литературы экспериментов.

3. Получены аналитические формулы, позволяющие проводить приближенные оценки температурно-временных характеристик синтеза в неактивированном и активированном составах. Численные расчеты удовлетворительно согласуются с аналитическими оценками.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Болдырев В. В.** Механохимия в Сибири // Вест. Рос. акад. наук. — 2018. — Т. 88, № 3. — С. 258–269. — DOI: 10.1134/S1019331618020016.
2. **Рогачев А. С.** Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях // Успехи химии. — 2019. —

- Т. 88, № 9. — С. 875–900. — <https://doi.org/10.1070/RCR4884>.
3. **Механокомпозиты** — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами / под ред. О. И. Ломовского. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010.
 4. **Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Delogu F., Cocco G., Munir Z. A.** Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC // *J. Mater. Sci.* — 2004. — V. 39, N 16. — P. 5227–5230. — DOI: 10.1023/B:JMASC.0000039215.28545.2f.
 5. **Liu G., Yang K., Li J., Du J., Hon X.** Combustion synthesis of nanosized β -SiC powder on a large scale // *J. Phys. Chem. C*. — 2008. — V. 112, N 16. — P. 6285–6292. — <https://doi.org/10.1021/jp710942m>.
 6. **Cabouro G., Chevalier S., Gaffet E., Grin Yu., Bernard F.** Reactive sintering of molybdenum disilicide by spark plasma sintering from mechanically activated powder mixtures: processing parameters and properties // *J. Alloys Compd.* — 2008. — V. 465, N 1-2. — P. 344–355. — <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.141>.
 7. **Долгобородов А. Ю.** Механоактивированные энергетические композиты окислитель — горючее // *Физика горения и взрыва*. — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 102–116.
 8. **Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tamburini U., Doppiu S., Cocco G.** Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Nb—Si system // *J. Mater. Res.* — 2002. — V. 17, N 8. — P. 1992–1999. — <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0295>.
 9. **Кочетов Н. А., Сеплярский Б. С., Щукин А. С.** Зависимости скорости горения и фазового состава конденсированных продуктов смеси Ti + Ni от времени механической активации // *Физика горения и взрыва*. — 2019. — Т. 55, № 3. — С. 63–70. — DOI: 10.15372/FGV20190308.
 10. **Кочетов Н. А., Сычев А. Е.** Влияние содержания углерода и механической активации на горение системы Ni—Al—C // *Физика горения и взрыва*. — 2019. — Т. 55, № 6. — С. 58–64. — DOI: 10.15372/FGV20190608.
 11. **Delogu F.** Activation of self-sustaining high-temperature reactions by mechanical processing of Ti — C powder mixtures // *Scripta Mater.* — 2013. — V. 69, N 3. — P. 223–226. — <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.03.033>.
 12. **Vadchenko S. G., Boyarchenko O. D., Shkodich N. F., Rogachev A. S.** Thermal explosion in various Ni—Al systems: Effect of mechanical activation // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2013. — V. 22, N 1. — P. 60–64. — DOI: 10.3103/S1061386213010123.
 13. **Ходаков Г. С.** Физико-химическая механика измельчения твердых тел // *Коллоид. журн.* — 1998. — Т. 60, № 5. — С. 684–697.
 14. **Лапшин О. В., Смоляков В. К.** Формирование слоистой структуры механокомпозитов при измельчении бинарной смеси // *Хим. физика и мезоскопия*. — 2013. — Т. 15, № 2. — С. 278–284.
 15. **Lapshin O. V., Ryabkova A. I.** Mathematical model of the formation of mechanocomposite particles during the mechanical treatment of a powder mixture // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2019. — V. 1214, N 1. — 012013. — DOI: 10.1088/1742-6596/1214/1/012013.
 16. **Смоляков В. К., Лапшин О. В.** Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. — Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2011.
 17. **Болдырев В. В.** Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. — Новосибирск: Наука, 1983.
 18. **Смоляков В. К., Итин В. И., Голобоков Н. Н., Касацкий Н. Г., Лапшин О. В., Максимов Ю. М., Терехова О. Г., Шкода О. А.** Макрокинетика механосинтеза в системе «твердое — газ». II. Экспериментальные исследования. Анализ результатов // *Физика горения и взрыва*. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 92–99.
 19. **Лапшин О. В., Смоляков В. К.** Моделирование теплового взрыва предварительно активированной смеси 3Ni + Al // *Физика горения и взрыва*. — 2017. — Т. 53, № 5. — С. 64–69. — DOI: 10.15372/FGV20170507.
 20. **Лапшин О. В., Смоляков В. К.** Математическое моделирование горения механически активированной смеси 3Ni + Al // *Физика горения и взрыва*. — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 120–127. — DOI: 10.15372/FGV20190112.
 21. **Смоляков В. К., Лапшин О. В.** Тепловой взрыв в механоактивированных гетерогенных системах // *Физика горения и взрыва*. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 74–83.
 22. **Виллюнов В. Н.** Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1984.
 23. **Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В., Максимов Ю. М., Юхвид В. И.** Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб. пособие. — М.: Изд. дом МИСиС, 2011.

Поступила в редакцию 30.06.2020.

После доработки 26.11.2020.

Принята к публикации 19.02.2021.