

УДК 532.5, 621.762

КОМПЛЕКСНЫЙ КРИТЕРИЙ ПЕРЕХОДА К НЕРАВНОВЕСНЫМ ПРОЦЕССАМ В РЕАГИРУЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ

Дмитриева М.А.

Томский государственный университет, 634050, Томск

Построена модель физико-химического поведения многокомпонентных твердофазных реагирующих систем в условиях динамического нагружения. Исследуются закономерности реализации различных режимов синтеза наноструктурных композиционных материалов.

A computer model of physical-chemical processes in multicomponent solid phase reactive systems under dynamic loading. The regularities of different nanostructured composite materials synthesis conditions are investigated.

Ключевые слова: химически реагирующая порошковая смесь, механическая активация, неравновесные процессы, наноструктурное материаловедение, компьютерное моделирование.

Keywords: reacting powder mixture, mechanical activation, non-equilibrium processes, nanostructured material science, computer simulation.

Ультрадисперсные порошковые среды характеризуются наличием макроскопической структуры концентрационной неоднородности, формируемой в процессе подготовки порошковой смеси и при предварительном компактировании. Исследуется возможность ударного запуска экзотермических химических превращений в ударно нагруженных конденсированных смесях, способных к самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу. В условиях динамического нагружения компактов смесей химически реагирующих порошковых компонентов в процессе экзотермических механохимических превращений возможно формирование макроскопической структуры продукта физико-химических превращений, вызванное нестационарным уплотнением гетерогенной среды, фазовыми переходами, процессами фильтрации расплава легкоплавкого компонента и формированием продукта реакции на фронте ударного перехода. В локальных микрообъемах среды происходит механическая модификация порошкового материала и активация реагирующих компонентов. При определенных условиях может произойти смена однородного режима уплотнения на режим турбулентный, означающая смену режима энергообмена между мезо и макроуровнями деформирования [1]. При переходе к нестационарному режиму динамические характеристики физико-химических процессов претерпевают резкое пороговое изменение, что приводит к формированию субструктуры материала. В свою очередь, сама возможность реализации химических превращений на фронте ударного перехода, определяется возможностью зарождения вихревых структур и дефектов, разрушения межкристаллических и поверхностных слоев, отражающих локальные изменения динамических характеристик.

Рассматриваются экзотермические химические превращения в ударно нагруженных конденсированных смесях, способных к самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу. В качестве базовой модели поведения реагирующего порошкового материала используется многоуровневая модель поведения реагирующей порошковой среды, в рамках которой решается ряд сопряженных задач теплового баланса, ударной модификации порошкового тела, фильтрации расплава легкоплавкой компоненты и макрокинетики химических превращений [2]. Используемая модель учитывает наличие макроскопической структуры концентрационной неоднородности, возможность фазовых превращений компонентов и образование продукта реакции, а также механическую активацию реагирующих компонентов и эволюцию структуры порошкового тела на всех этапах механохимических превращений. Параметры термомеханического состояния рассматриваются одновременно на макро и микроскопических уровнях, учитывается возможность перехода к неравновесным физико-химическим процессам, приводящим к формированию наноструктуры и запуска химических реакций на фронте ударного импульса. Критерий запуска неравновесных процессов синтеза объединяет условия малости степени химических превращений, максимальной степени пластического деформирования ультрадисперсных порошковых частиц реагирующих компонентов смеси, изменения агрегатного состояния реагирующей среды, выполнения статистического критерия реализации «турбулентного» режима уплотнения, динамический модальный анализ. Учитывается изменение исходной макроскопической структуры неоднородности концентрации компонентов и удельного объема пор, сформированной на стадии подготовки смеси и предварительного компактирования, в процессе физико-химических превращений. Учитывается механическая активация, определяемая процессами пластического деформирования частиц реагирующих компонентов, разрушением поверхностных слоев и диспергированием частиц и их агрегатов. Допускается возможность фазовых переходов и изменение агрегатного состояния компонентов гетерогенного порошкового тела. В случае плавления легкоплавкого компонента реагирующая среда представляется твердофазным каркасом, насыщенным расплавом. Микромеханическое поведение смеси исследуется с позиций механики пористых сред. Краевая задача теплопереноса представляется одно- или двухтемпературными уравнениями (для твердофазного каркаса и расплава легкоплавкого компонента) с источниками и стоками. Источники тепла определяются экзотермическими эффектами химической и механической природы, стоки – тепловыми потерями на фазовые переходы. Учитываются конвективный тепло- и массопереносы. Допускается возможность смены режима уплотнения с вязкопластического течения пористого материала на течение суспензии взаимодействующих твердых частиц в расплаве, что является одним из определяющих факторов ударного запуска химических превращений в реагирующих системах типа Zr-B, Ti-C и перехода к неравновесным режимам синтеза. Макрокинетика механохимических превращений представляется многоуровневой краевой задачей аррениусового типа с параметрами, зависящими от масштаба структуры неоднородности, концентрационно-фазового состава в локальных микрообъемах реагирующей среды, степени механической активации.

В случае выполнения критерия перехода от однородного динамического деформирования к «турбулентному»

$$\left(\frac{D}{u} \frac{\partial D}{\partial u}\right) = \left(\frac{D}{u} \frac{\dot{D}}{\dot{u}}\right) = 1 \quad (1)$$

волновое движение среды характеризуется резким затуханием массовой скорости в направлении движения ударного импульса [1]. Здесь D^2 , u , \dot{D} , \dot{u} – дисперсия скорости частиц, средняя скорость частиц в ударной волне, скорость изменения дисперсии и скорость изменения средней скорости частиц в локальных микрообъемах порошковой среды соответственно. С этого момента диссипативные процессы динамического уплотнения реализуются развитием вихревых структур.

Считается, что критерий нестационарности определяет одно из необходимых условий формирования наноскопической субструктуры продуктов реакции и саму возможность синтеза на фронте ударного импульса. К необходимым условиям формирования наноскопической субструктуры относятся также требования малой степени химических превращений, достижения требуемого уровня механической активации компонентов смеси, реализации струйного режима уплотнения.

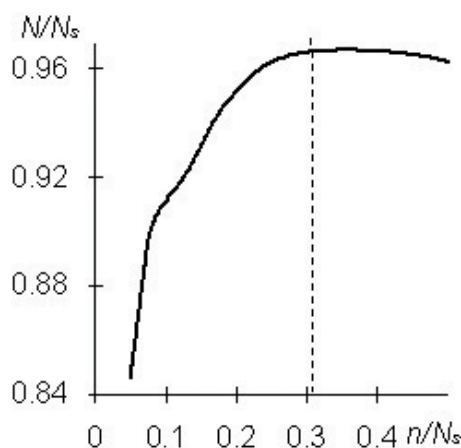


Рис. 1: Оценка размера ячейки турбулентности.

Значимой задачей исследования является оценка размеров мезоскопических элементов структуры – ячеек турбулентности – на которых реализуется нестационарный режим ударного синтеза. Выполнение критерия нестационарности в микрослоях, на которые разбивается модельный объем, проверяется на каждом шаге по времени вплоть до окончания действия ударного импульса. Статистические параметры, входящие в критерий, определяются в пределах фиксированной полосы, состоящей из заданного числа микрослоев n . Размер полосы определяется из серии вычислительных экспериментов – вариантов компьютерного моделирования процессов механосинтеза с различными параметрами модели и заданным числом микрослоев N_s . Этот размер позволяет оценить величину ячеек турбулентности. На рисунке 1 представлена зависимость относительного числа микрослоев N/N_s , в которых возможно образование наноструктуры, от относительной ширины полосы n/N_s . За размер ячейки турбулентности принимается условие стационарности относительной ширины полосы зоны реализации критерия (1).

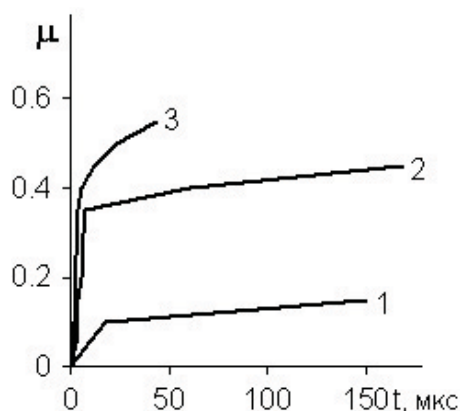


Рис. 2: Зависимость массовой доли продукта реакции от времени синтеза. 1) $\Pi_0=0,3$; 2) $\Pi_0=0,4$; 3) $\Pi_0=0,5$.

Моделируется процесс синтеза в порошковой системе Ni – 31,5 мас. % Al под действием ударного импульса длительностью 1 мкс. Рассмотрена модельная структура исходного ультрадисперсного порошкового компакта с размером частиц $d=2,5$ мкм с различными значениями средней пористости Π_0 и параметром $b/a=1,5$. О производительности процессов ударного синтеза можно судить по зависимостям массовой доли прореагировавших компонентов от времени синтеза, представленных на рисунке 2. Наблюдается смена режима высокоскоростных превращений в первой фазе, на режим термоактивированного горения во второй фазе. Это можно объяснить тем, что в первой фазе превращений реагируют активированные внешние слои частиц реагирующих компонентов. Именно в этих локальных высокоактивированных зонах порошковых частиц реализуются сверхбыстрые ударно запущенные превращения.

Таким образом, в ультрадисперсных порошковых смесях формирование наноконкомпозитов возможно в результате нестационарных физико-химических процессов, обеспечиваемых неоднородностями фазового состава, процессов пластического деформирования порошковых частиц, распределения массовой скорости частиц на фронте ударного перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №05-08-01377а) и гранта Президента РФ (№ МК-1688.2007.3).

Список литературы

- [1] Ю.И. Мещеряков. Об управлении физическими механизмами структурообразования при ударном нагружении материалов // Управление в физико-технических системах. – СПб.: Наука, 2004. – С. 222 - 245.
- [2] В. Н. Лейцин, М.А. Дмитриева. Моделирование механохимических процессов в реагирующих порошковых средах. – Томск: Изд-во НТЛ, 2006. – 188 с.