

О ВЛИЯНИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Р. Г. Абдулкаримова¹, Т. А. Кетегенов¹, З. А. Мансуров¹, О. В. Лапшин²,
В. Г. Прокофьев², В. К. Смоляков²

¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, 480078 Алматы, Казахстан

²Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
victor@dsm.tsc.ru

Построена математическая модель неизотермического синтеза в механоактивированной системе, учитывающая фазовый переход в одном из реагентов. Приведены результаты исследований влияния фазового перехода на кинетику неизотермического химического взаимодействия предварительно активированной смеси для двух предельно различных режимов синтеза: волнового и объемного.

Ключевые слова: механоактивация, фазовый переход, горение, взрыв.

ВВЕДЕНИЕ

Предварительная механоактивация смеси реагентов — эффективный способ интенсификации химического взаимодействия в гетерогенной системе. В макроскопическом приближении [1–3] можно выделить два фактора ускорения химического превращения. Первый — кинетический — обусловлен «накачкой» в реагирующие вещества дополнительной (избыточной) энергии, которая аккумулируется в образующихся структурных дефектах. Избыточная энергия, запасенная в реагентах, уменьшает эффективную энергию активации химического превращения. Другой фактор — структурный — проявляется в измельчении веществ и образовании межфазной поверхности, необходимой для реализации химического взаимодействия. Межфазная поверхность образуется путем «намазывания» компонентов смеси друг на друга в местах их фрикционного контакта. В ходе механического воздействия происходят непрерывное измельчение таких слоистых образований («микрокомпозитов») и формирование из них новых с более сложной внутренней структурой, в которой появляются продукты реакции. Развитие этого процесса уменьшает размер отдельных слоев реагирующих веществ — масштаб гетерогенности, определяющий характерное время массопереноса реаген-

тов друг к другу. В предельном случае масштаб гетерогенности может стать настолько малым, что наиболее медленная стадия химического превращения перейдет от массопереноса к собственно химической реакции.

Неизотермический синтез в активированных системах осуществляется при нагреве сформированной шихты внешним источником, в результате чего может реализоваться объемный (тепловой взрыв) или волновой (горение) режим. Макрокинетика таких процессов рассмотрена в [3–5]. Считается, что в ходе нагрева и химического превращения реагирующей смеси происходит релаксация избыточной энергии по двум каналам [6]: путем «нормализации» структуры и в результате химической реакции. В последнем случае образующийся продукт может наследовать структурные дефекты (а вместе с ними избыточную энергию) от реагентов. Кроме указанных путей релаксации запасенной избыточной энергии, в процессах неизотермического синтеза возможен еще один, связанный с фазовыми превращениями в реагентах. Настоящая работа посвящена анализу влияния фазовых превращений на неизотермический синтез в механоактивированной системе.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В АКТИВИРОВАННОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Рассмотрим двухкомпонентную смесь реа-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-08-00194) и СО РАН (проект 4.3).

гентов: тугоплавкого А и легкоплавкого В, которые образуют в одностадийной необратимой реакции тугоплавкий продукт F. Такая идеализация реальных химических процессов, не умаляя общности излагаемых далее результатов, существенно упрощает выкладки и анализ результатов. Полагаем, что непосредственно перед синтезом известны все параметры исходной активированной смеси: удельная площадь межфазной реакционной поверхности s ; глубина превращения α_0 — масса продукта, образовавшегося на этапе активации, по отношению к общей массе конденсированных веществ; удельные избыточные энергии в компонентах активированной смеси φ_i , $i = A, B, F$. Величины φ_i могут быть определены из калориметрических измерений или оценены по относительному уширению пиков рентгеновской дифракции.

Общая избыточная энергия активированной смеси φ складывается из избыточных энергий веществ, умноженных на их объемные доли v_i : $\varphi = \sum \varphi_i v_i$. В рассматриваемом случае постоянного объема реагирующего образца, что имеет место при равенстве плотностей веществ, объемные доли компонентов смеси v_i равны их массовым концентрациям a_i . В ходе химического превращения значения a_i изменяются в соответствии с соотношениями

$$\begin{aligned} a_A &= C_0 - \alpha C_*, \\ a_B &= (1 - C_0) - \alpha(1 - C_*), \quad a_F = \alpha, \end{aligned} \quad (1)$$

где α — текущая глубина превращения; C_0 — массовая концентрация реагента А в смеси, которая в случае нестехиометрического состава шихты отличается от концентрации реагента А в продукте (C_*). Для нестехиометрических смесей конечная глубина превращения $\alpha_k < 1$. В случае избытка реагента А ($C_0 > C_*$) из второго соотношения (1) для $a_B = 0$ следует $\alpha_k = (1 - C_0)/(1 - C_*)$. В случае недостатка компонента А ($C_0 < C_*$) из первого соотношения (1) при $a_A = 0$ следует $\alpha_k = C_0/C_*$. С учетом (1) полная избыточная энергия смеси равна

$$\begin{aligned} \varphi &= (C_0 - \alpha C_*)\varphi_A + \\ &+ [(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)]\varphi_B + \alpha\varphi_F. \end{aligned}$$

Из принятого допущения о неизменности объема реагирующего образца следует постоянство плотности конденсированной фазы:

$$\rho = \text{const.}$$

Уравнение теплового баланса

Уравнения сохранения энергии можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum a_i H_i \right) = \text{div} (\lambda \text{grad} T) - G, \quad (2)$$

где T — температура; t — время; λ — теплопроводность; функция G характеризует теплообмен с окружающей средой;

$$H_i = H_i(T_0) + \varphi_i + \int_{T_0}^T c_i dT \quad (3)$$

— энтальпии активированных веществ при температуре T ; $H_i(T_0)$ — энтальпии неактивированных веществ при температуре T_0 ; c_i — удельные теплоемкости. Для учета возможного фазового перехода в реагенте В его теплоемкость представим в виде

$$c_B = c_B^0 + L\delta(T - T_l), \quad (4)$$

где c_B^0 — часть теплоемкости, не зависящая от фазового перехода, L , T_l — теплота и температура фазового перехода; $\delta(T - T_l)$ — дельта-функция Дирака:

$$\delta(T - T_l) = \begin{cases} 0, & T \neq T_l, \\ \infty, & T = T_l. \end{cases}$$

Избыточную энергию в реагенте В представим в виде

$$\varphi_B = \varphi_B^0 [1 - e(T - T_l)], \quad (5)$$

где $e(T - T_l)$ — единичная функция Хевисайда:

$$e(T - T_l) = \begin{cases} 0, & T < T_l, \\ 1, & T \geq T_l. \end{cases}$$

Представление избыточной энергии в реагенте В в форме (5) учитывает ее релаксацию после фазового перехода.

Уравнение (2) с учетом (3), (4) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial}{\partial t} \{ &c(T - T_0) + [(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)] L e(T - T_l) - \\ &- Q(T_0)\alpha - \Delta Q\alpha + \varphi + H_0(T_0) \} = \\ &= \text{div} (\lambda \text{grad} T) - G. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь принято допущение о независимости теплоемкостей c_A , c_B^0 , c_F от температуры и введены обозначения: $c = C_0 c_A + (1 - C_0) c_B^0$ — теплоемкость смеси; $Q(T_0) = -H_F(T_0) + C_* H_A(T_0) + (1 - C_*) H_B(T_0)$ — тепловой эффект реакции при начальной температуре; $\Delta Q = (T - T_0)(\bar{c} - c_F)$ — поправка на зависимость теплового эффекта от температуры; $\bar{c} = C_* c_A + (1 - C_*) c_B$ — теплоемкость смеси стехиометрического состава (в дальнейшем будем пренебрегать зависимостью теплового эффекта от температуры, т. е. полагать $\bar{c} = c_F$); $H_0(T_0) = C_0 H_A(T_0) + (1 - C_0) H_B(T_0)$ — энтальпия смеси при начальной температуре (если вещества А, В — элементы, то $H_0(T_0) = 0$). Для адиабатического случая ($G = 0$) из (6) после завершения химического превращения ($\alpha = \alpha_k$), релаксации избыточной энергии ($\varphi = 0$) и выравнивания температур ($\lambda \text{ grad } T = 0$) следует формула для расчета адиабатической температуры процесса:

$$T_F = T_0 + \left((\alpha_k - \alpha_0) Q(T_0) + Le(T - T_l) [(\alpha_k - \alpha_0)(1 - C_*) - (1 - C_0)] + \varphi_0 \right) / C, \quad (7)$$

где $\varphi_0 = C_0 \varphi_{A0} + (1 - C_0) \varphi_{B0}$ — начальная избыточная энергия смеси. В случае стехиометрической смеси ($C_0 = C_*$, $\alpha_k = 1$) и $\alpha_0 = 0$ из (7) следует

$$T_F = T_0 + \frac{Q(T_0)}{c} + \frac{\varphi_0}{c}. \quad (8)$$

Второе слагаемое в (8) характеризует разогрев от тепла химической реакции, третье — разогрев от релаксации избыточной энергии при нормализации структуры.

С учетом принятых допущений из (6) следует уравнение, определяющее изменение температуры:

$$\rho \{ c + [(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)] L \delta (T - T_l) \} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{ grad } T) - G + \rho [Q(T_0) + (1 - C_*) Le(T - T_l)] \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (9)$$

Неизотермический синтез в объемном режиме под действием внешнего нагрева в пренебрежении распределением температуры по образцу описывается следующим из (9) уравнением

$$\rho \{ c + [(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)] L \delta (T - T_l) \} \frac{dT}{dt} = q \frac{S_d}{V_d} + \rho [Q(T_0) + (1 - C_*) Le(T - T_l)] \frac{d\alpha}{dt} - \rho \frac{d\varphi}{dt}.$$

Здесь теплообмен с внешней средой записан в виде нагрева постоянным тепловым потоком q ; S_d , V_d — площадь поверхности и объем образца. В случае, когда нагрев образца осуществляется за счет источника, имеющего высокую температуру, например, при помещении образца в печь, нагретую до заданной температуры T_p , уравнение теплового баланса записывается в виде

$$\rho \{ c + [(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)] L \delta (T - T_l) \} \frac{dT}{dt} = \chi (T_p - T) + \rho [Q(T_0) + (1 - C_*) Le(T - T_l)] \frac{d\alpha}{dt} - \rho \frac{d\varphi}{dt},$$

где χ — эффективный коэффициент теплообмена.

Волновой режим синтеза описывается уравнением

$$\rho \{ c + [(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)] L \delta (T - T_l) \} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{ grad } T) - \chi (T - T_0) + \rho [Q(T_0) + (1 - C_*) Le(T - T_l)] \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \quad (10)$$

Динамика изменения избыточной энергии

Изменения избыточной энергии в реагентах и продукте определяются уравнениями [1–5]

$$\frac{\partial \varphi_A}{\partial t} = -\varphi_A m_{A0} \exp \left(-\frac{E_A - b_A \varphi_A}{RT} \right),$$

$$\frac{\partial \varphi_B^0}{\partial t} = -\varphi_B^0 m_{B0} \exp \left(-\frac{E_B - b_B \varphi_{B0}}{RT} \right),$$

$$\frac{\partial \varphi_F}{\partial t} = -\varphi_F m_{F0} \exp \left(-\frac{E_F - b_F \varphi_F}{RT} \right) +$$

$$+ \frac{1}{\alpha} [b_{A1}\varphi_A C_* + b_{B1}\varphi_{B0}(1 - C_*) - \varphi_F] \frac{\partial \alpha}{\partial t}. \quad (11)$$

Здесь $E_A, E_B, E_F, m_{A0}, m_{B0}, m_{F0}, b_A, b_B, b_F$ — энергии активации, предэкспоненты и коэффициенты. Коэффициенты b_{A1}, b_{B1} характеризуют переход части избыточной энергии из реагентов в продукт. В случае $b_{A1} = b_{B1} = 0$, т. е. когда продукт не наследует структурных несовершенств реагентов, последний член в (11) описывает динамику уменьшения избыточной энергии в продукте, запасенной на этапе активации, в силу увеличения его объема. Если после активации $\alpha_0 = 0$, то второе слагаемое в правой части (10) следует опустить. В дальнейшем для упрощения будем принимать $b_{A1} = b_{B1} = 0, b_A = b_B = b_F = 1$, т. е. продукт не наследует структурных несовершенств реагентов и вся избыточная энергия в реагентах влияет на скорость их нормализации.

Кинетика химического превращения

Скорость химической реакции представим в виде

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k(T)f(\alpha)S, \quad (12)$$

где $S = s/s_0$; s_0 — масштаб удельной реакционной поверхности, в качестве которого можно, например, взять величину, обратную размеру частиц А: $s_0 = 1/R_A$; $k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0, E — эффективные значения константы, предэкспонента и энергии активации химической реакции. Величина S формируется на этапе механоактивации и при рассмотрении синтеза в предварительно активированной системе выступает как параметр.

Эффективная энергия активации химического взаимодействия зависит от аккумулированной в структурных несовершенствах реагентов избыточной энергии, запасенной на этапе механоактивации:

$$E = E_0 - \varphi_E,$$

где E_0 — энергия активации химического превращения в случае равновесной структуры реагентов; φ_E — избыточная энергия, влияющая на химическое превращение. Уменьшение эффективной энергии активации химической реакции примем равным среднемассовой сумме избыточных энергий реагентов при образовании продукта:

$$\varphi_E = \varphi_A C_* + \varphi_B(1 - C_*).$$

В результате фазового перехода в общем случае меняется кинетика химической реакции, а также возможно увеличение реакционной поверхности вследствие растекания расплавленного реагента. То есть вместо (12) должно быть уравнение

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \begin{cases} S_1 f_1(\alpha) k_1(T) = S_1 f_1(\alpha) k_{01} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{E_{01} - [\varphi_A C_* + \varphi_{B0}(1 - C_*)]}{RT} \right\}, & T < T_l, \\ S_2 f_2(\alpha) k_2(T) = S_2 f_2(\alpha) k_{02} \times \\ \times \exp \left(-\frac{E_{02} - \varphi_A C_*}{RT} \right), & T \geq T_l. \end{cases}$$

В дальнейшем, за исключением специально оговоренных случаев, будем пренебрегать изменением $S, f(\alpha), E_0, k_0$ и рассматривать влияние фазового перехода только на изменение избыточной энергии в плавящемся реагенте. При этом для волнового режима синтеза результаты расчетов будем сопоставлять с горением механоактивированных систем без фазовых превращений [3] и с горением неактивированных безгазовых систем с фазовыми превращениями [7, 8], а при рассмотрении объемного режима — с тепловым взрывом в активированных системах, не претерпевающих фазового перехода [1].

Начальные условия характеризуют следующие физико-химические параметры смеси: состав C_0 , избыточные энергии в компонентах смеси $\varphi_{A0}, \varphi_{B0}$ и φ_{F0} (если $\alpha_0 \neq 0$), безразмерная площадь реакционной поверхности S , начальная температура T_0 .

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

Для выделения основных параметров и удобства вычислений введем следующие безразмерные величины:

$$\theta = \frac{E_{01}}{RT_*^2}(T - T_*), \quad \theta_0 = \frac{E_{01}}{RT_*^2}(T_0 - T_*),$$

$$\psi = \frac{\varphi}{RT_*}, \quad \psi_{A,B,F,E} = \frac{\varphi_{A,B,F,E}}{RT_*},$$

$$\gamma = \frac{cRT_*^2}{E_{01}Q}, \quad \gamma_* = \frac{cT_*}{E_{01}},$$

$$\beta = \frac{RT_*}{E_{01}}, \quad \mu_{A,B,F} = \frac{m_{A,B,F}(T_*)}{k_1(T_*)}, \quad (13)$$

$$\varepsilon_{A,B,F} = \frac{E_{A,B,F}}{E_{01}}, \quad \vartheta = \frac{\chi RT_*^2}{\rho k_1(T_*) Q E_{01}},$$

$$K = \frac{k_2(T_*)}{k_1(T_*)}, \quad \text{Ph} = \frac{L}{Q}, \quad \sigma = \frac{E_{02}}{E_{01}}, \quad \bar{s} = \frac{S_2}{S_1}.$$

Они имеют одинаковый вид для волнового и объемного режимов, с той лишь разницей, что для объемного режима в качестве масштабной температуры выбиралась начальная температура образца $T_* = T_0$, а для волнового режима — адиабатическая температура горения стехиометрической неактивированной смеси $T_* = T_0 + Q/c$.

Приведенные ниже результаты получены для стехиометрического состава смеси ($C_0 = C_* = 0.5$) в пренебрежении глубиной превращения на этапе активации ($\alpha_0 = 0$).

Волновой режим синтеза

Кроме безразмерных величин (13) в рассматриваемом случае задача содержит следующие параметры:

$$\tau = \frac{tk_1(T_*)}{\gamma}, \quad \xi = x \sqrt{\frac{C\rho k_1(T_*)}{\gamma\lambda}},$$

$$\theta_w = \frac{E_{01}}{RT_*^2}(T_w - T), \quad \tau_w = \frac{twk_1(T_*)}{\gamma},$$

τ, ξ — безразмерные время и координата; θ_w, τ_w — температура и время действия поджигающей поверхности.

В безразмерном виде нестационарное горение образца, сформованного из механоактивированной смеси, описывается следующей системой уравнений и замыкающих соотношений:

$$\left[1 + \frac{\text{Ph}\delta(\theta - \theta_l)[(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)]}{\gamma} \right] \frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \frac{[1 + \text{Ph}(1 - C_*)e(\theta - \theta_l)]}{\gamma} \frac{\partial\alpha}{\partial\tau} - \frac{1}{\gamma_*} \frac{\partial\psi}{\partial\tau} - \vartheta(\theta - \theta_0); \quad (14)$$

$$\frac{\partial\psi_A}{\partial\tau} = -\gamma\psi_A\mu_A \exp\left(\frac{\theta\varepsilon_A + b_A\psi_A}{1 + \beta\theta}\right), \quad (15)$$

$$\frac{\partial\psi_{B0}}{\partial\tau} = -\gamma\psi_{B0}\mu_B \exp\left(\frac{\theta\varepsilon_B + b_B\psi_{B0}}{1 + \beta\theta}\right), \quad (16)$$

$$\frac{\partial\psi_F}{\partial\tau} = \begin{cases} -\gamma\psi_F\mu_F \exp\left(\frac{\theta\varepsilon_F + b_F\psi_F}{1 + \beta\theta}\right) + \\ + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial\alpha}{\partial\tau} [b_{A1}C_*\psi_A + \\ + b_{B1}(1 - C_*)\psi_{B0} - \psi_F], & \alpha_0 \neq 0, \\ -\gamma\psi_F\mu_F \exp\left(\frac{\theta\varepsilon_F + b_F\psi_F}{1 + \beta\theta}\right), & \alpha_0 = 0, \end{cases} \quad (17)$$

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = \begin{cases} \gamma f_1(\alpha) \exp\left\{\frac{\theta + [\psi_A C_* + \psi_{B0}(1 - C_*)]}{1 + \beta\theta}\right\}, & \theta < \theta_l, \\ \bar{s}\gamma f_2(\alpha) K \exp\left(\frac{\sigma\theta + \psi_A C_*}{1 + \beta\theta}\right), & \theta \geq \theta_l; \end{cases} \quad (18)$$

$$\psi = (C_0 - \alpha C_*)\psi_A + [(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)]\psi_B + \alpha\psi_F, \quad (19)$$

$$\psi_B = \psi_{B0}[1 - e(\theta - \theta_l)];$$

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_0, \quad \alpha = \alpha_0;$$

$$\psi_A = \psi_{A0}, \quad \psi_B = \psi_{B0}, \quad \psi_F = \psi_{F0}; \quad (20)$$

$$\xi = 0: \quad \theta = \theta_w, \quad \tau < \tau_w; \quad \frac{\partial\theta}{\partial\xi} = 0; \quad \tau \geq \frac{\tau_w}{\gamma}; \quad (21)$$

$$\xi = \infty: \quad \theta = \theta_0, \quad \alpha = \alpha_0;$$

$$\psi_A = \psi_{A0}, \quad \psi_B = \psi_{B0}, \quad \psi_F = \psi_{F0}. \quad (22)$$

В предельном случае ($\psi_{A0} = \psi_{B0} = \psi_{F0} = 0$) задача (14) сводится к исследованной ранее задаче по нестационарному горению образца из неактивированной смеси [8]. Поэтому решение задачи осуществляли по методике, описанной в [8].

Наиболее существенными параметрами, определяющими качественные и количественные характеристики горения, являются запасенная избыточная энергия и соотношение между максимальной температурой и температурой фазового перехода. На рис. 1 приведена зависимость скорости волны синтеза от запасенной избыточной энергии. Сильная зависимость скорости горения — результат уменьшения эффективной энергии активации химического

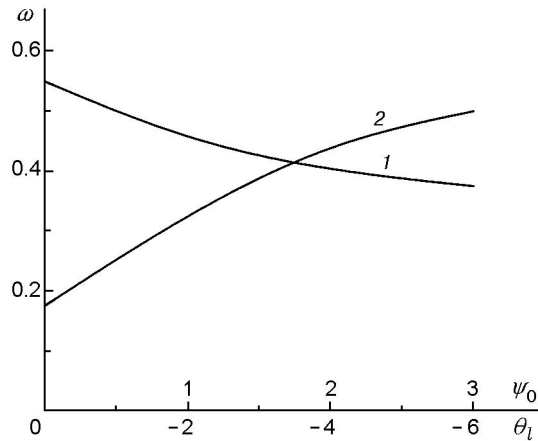


Рис. 1. Зависимости скорости горения от температуры фазового перехода (1) и запасенной избыточной энергии (2):

$\theta_0 = -6, \gamma = 0.166, \beta = 0.15, Ph = 0.25, \gamma_* = 1;$
 $\psi_{A0} = \psi_{B0} = \psi_0 = 2$ (1); $\theta_l = -3$ (2)

взаимодействия. На фоне действия этого фактора повышение температуры горения вследствие релаксации избыточной энергии оказывает существенно меньшее влияние на скорость волны. Для механоактивированных систем характерна перестройка структуры волны: расширение зоны интенсивного химического превращения, снижение максимума скорости тепловыделения и смещение его в область меньших температур [3].

Предварительная механоактивация — действенный способ стабилизации волнового режима синтеза. На рис. 2, 3 представлены два режима распространения фронта. Автоколебательный режим (рис. 2) переходит в стационарный (рис. 3) при начальной избыточной энергии $\psi_0 = 0.5$, что соответствует изменению эффективной энергии активации

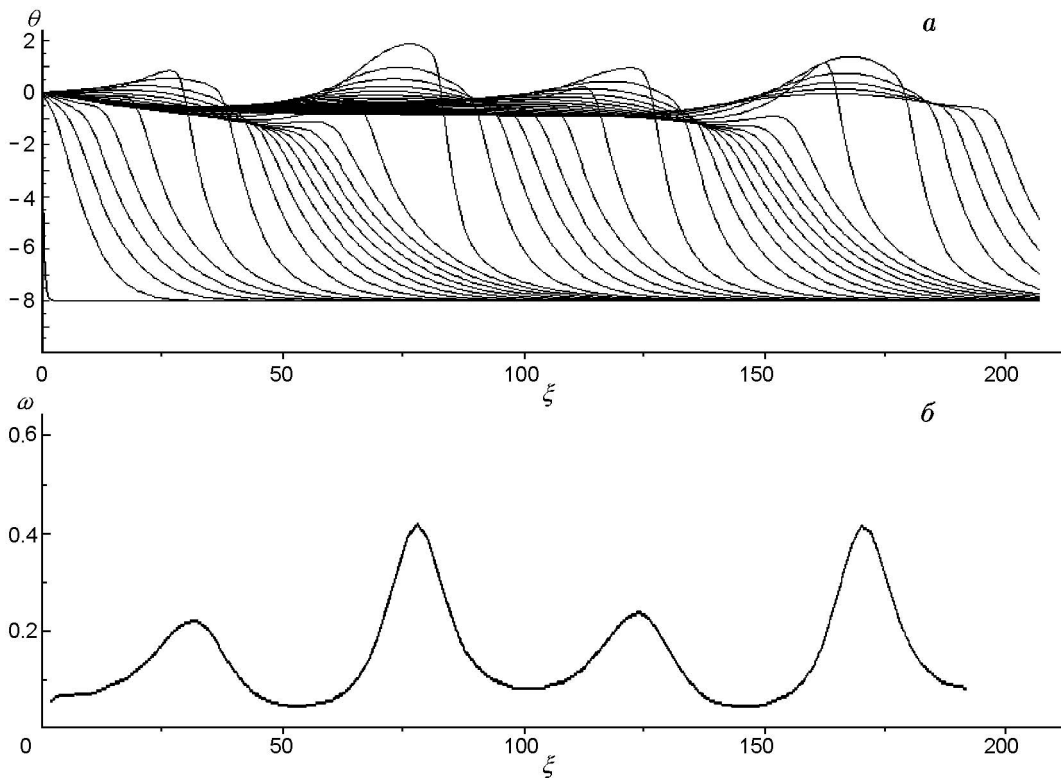


Рис. 2. Автоколебательный режим горения. Распределение температуры (а) и скорости горения (б) по длине образца:

$\theta_0 = -8, \beta = 0.05, \gamma = 0.125, K = 1, Ph = 0.25, \theta_l = -0.5, \gamma_* = 1, \psi_0 = 0$

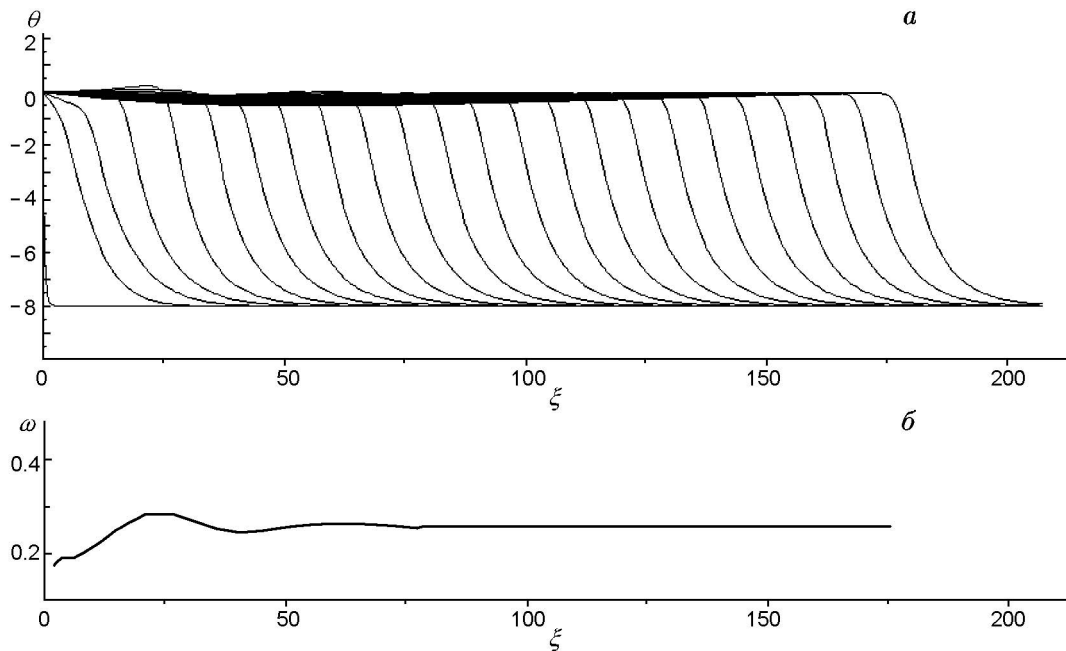


Рис. 3. Стационарный режим горения. Распределение температуры (а) и скорости горения (б) по длине образца:

$\psi_0 = 0.5$, остальные параметры соответствуют приведенным в подписи к рис. 2

на 5 %. Стабилизация горения после предварительной механообработки наблюдалась в работе [9] для системы Mn—Si.

Выход на стационарный режим горения у механоактивированных систем проходит быстрее, чем у неактивированных, в случае как высокотемпературных, так и низкотемпературных источников зажигания. Анализ стационарных режимов механоактивированных систем без учета фазовых переходов и сопоставление с экспериментальными данными приведены в [3].

Чем ниже температура фазового перехода, тем меньше скорость волны синтеза (см. рис. 1). Это объясняется тем, что скорость горения определяется высокотемпературной зоной интенсивного химического взаимодействия, в которой реагент, претерпевший фазовый переход, находится в невозбужденном состоянии. В таких случаях эффективность предварительной механоактивации снижается, так как возбужденным остается лишь один реагент. Если фазовый переход происходит в высокотемпературных участках волны горения, то влияние предварительной механоактивации сохраняется и в зоне интенсивного химического превращения. Этому способствует отмеченный выше эффект смещения интенсивного реагирования в зону меньших темпе-

ратур, который проявляется тем сильнее, чем больше запасенная избыточная энергия. При этом с ростом запасенной избыточной энергии увеличивается доля продукта, синтезированного до фазового превращения.

Таким образом, чем меньше различие между температурами горения и фазового превращения и больше избыточная энергия, тем больше влияние механоактивации смеси на волновой режим синтеза. Отметим, что теплота фазового перехода слабо влияет на скорость горения.

Изменение скорости химической реакции после фазового перехода также является существенным фактором, определяющим характеристики волны горения. В случае резкого уменьшения скорости химической реакции после фазового перехода, что может иметь место при полиморфном превращении, когда образуется бездефектная кристаллическая структура, фронт становится стадийным (рис. 4). Ведущей является низкотемпературная стадия, на которую приходится основная доля химического превращения. В случае ускорения реакции, например после плавления реагента В, химическое превращение до температуры фазового перехода незначительное. С уменьшением запасенной избыточной энергии и увеличени-

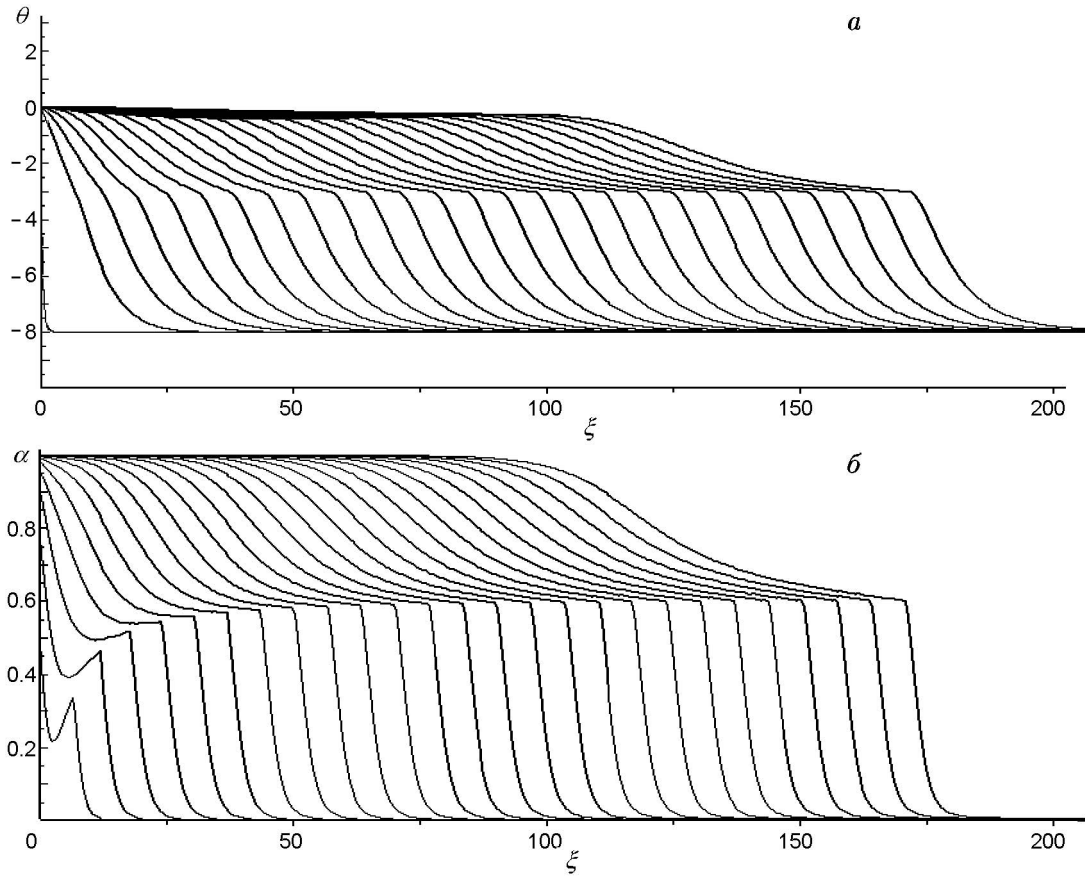


Рис. 4. Стадийная структура волны горения. Распределение температуры (а) и глубины превращения (б) по длине образца:

$K = 100$, $Ph = 0$, остальные параметры соответствуют приведенным в подписи к рис. 2

ем параметра K фронт дестабилизируется, что соответствует горению неактивированных систем [8].

Тепловой предел горения активированной смеси выше, чем у неактивированной.

Объемный режим синтеза

В задаче объемного реагирования в качестве характерного времени выбрано время реакции при начальной температуре: $\tau = tk_1(T_0)$. В безразмерных величинах постановка задачи имеет вид

$$\left[1 + \frac{Ph\delta(\theta - \theta_l)[(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)]}{\gamma} \right] \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1 + Ph(1 - C_*)e(\theta - \theta_l)}{\gamma} \frac{d\alpha}{d\tau} - \frac{1}{\gamma_*} \frac{d\psi}{d\tau} - \vartheta(\theta - \theta_w); \quad (23)$$

$$\frac{d\psi_A}{d\tau} = -\psi_A \mu_A \exp\left(\frac{\theta \varepsilon_A + b_A \psi_A}{1 + \beta \theta}\right); \quad (24)$$

$$\frac{d\psi_{B0}}{d\tau} = -\psi_{B0} \mu_B \exp\left(\frac{\theta \varepsilon_B + b_B \psi_{B0}}{1 + \beta \theta}\right); \quad (25)$$

$$\frac{d\psi_F}{d\tau} = \begin{cases} -\psi_F \mu_F \exp\left(\frac{\theta \varepsilon_F + b_F \psi_F}{1 + \beta \theta}\right) + \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau} [b_{A1} C_* \psi_A + b_{B1} (1 - C_*) \psi_{B0} - \psi_F], & \alpha_0 \neq 0, \\ -\psi_F \mu_F \exp\left(\frac{\theta \varepsilon_F + b_F \psi_F}{1 + \beta \theta}\right), & \alpha_0 = 0; \end{cases} \quad (26)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \begin{cases} f_1(\alpha) \exp \left\{ \frac{\theta + [\psi_A C_* + \psi_{B0}(1 - C_*)]}{1 + \beta\theta} \right\}, & \theta < \theta_l, \\ \bar{s} f_2(\alpha) K \exp \left(\frac{\sigma\theta + \psi_A C_*}{1 + \beta\theta} \right), & \theta \geq \theta_l; \end{cases} \quad (27)$$

$$\psi = (C_0 - \alpha C_*) \psi_A + [(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)] \psi_B + \alpha \psi_F, \quad \psi_B = \psi_{B0} [1 - e(\theta - \theta_l)], \quad (28)$$

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_0, \quad \alpha = \alpha_0; \quad (29)$$

$$\psi_A = \psi_{A0}, \quad \psi_B = \psi_{B0}, \quad \psi_F = \psi_{F0}.$$

Система (23)–(29) рассчитывалась по схеме Эйлера 1-го порядка точности с переменным шагом по времени. Вычисление параметров в точке фазового перехода проводилось следующим образом. Интегрированием по времени уравнение (23) приводилось к виду

$$\theta - \theta_l = \frac{\alpha - \alpha_l}{\gamma} + \frac{(1 - C_*) \text{Ph} e(\theta - \theta_l) \alpha}{\gamma} - \frac{(1 - C_0) \text{Ph} e(\theta - \theta_l)}{\gamma} - \frac{\psi - \psi_l}{\gamma_*} - \int_{\tau_l}^{\tau} \vartheta(\theta - \theta_w) d\tau, \quad (30)$$

где α_l , ψ_l — значения параметров в момент времени τ_l достижения системой температуры фазового перехода. Так как $e(\theta - \theta_l) = 1$ при $\theta \geq \theta_l$, из (30) следует трансцендентное уравнение, определяющее глубину превращения к концу фазового перехода α_{l1} :

$$\alpha_{l1} = [\alpha_l + (1 - C_0) \text{Ph} + (\psi_{l1} - \psi_l) \gamma / \gamma_* + \gamma \vartheta(\theta_l - \theta_w) \Delta\tau(\alpha_{l1})] / [1 + (1 - C_*) \text{Ph}], \quad (31)$$

где ψ_{l1} — избыточная энергия в момент времени τ_{l1} . Величину изотермического участка находили путем интегрирования уравнения (27):

$$\Delta\tau = \int_{\alpha_l}^{\alpha_{l1}} \bar{s}^{-1} f_2^{-1}(\alpha) \exp \left(-\frac{\theta_l + C_* \psi_A}{1 + \beta\theta_l} \right) d\alpha. \quad (32)$$

В простейшем случае $f_2(\alpha) \equiv 1$, в пренебрежении релаксацией избыточной энергии в твердом реагенте ($\psi_A \approx \psi_{A0}$), из (31) и (32) получаем следующие соотношения для оценки величин α_{l1} и $\Delta\tau$:

$$\alpha_{l1} \approx \left\{ \left[1 + \vartheta(\theta_w - \theta_l) \bar{s}^{-1} \times \exp \left(-\frac{\theta_l + C_* \psi_{A0}}{1 + \beta\theta_l} \right) \right] \alpha_l + (1 - C_0) \text{Ph} \right\} / \left[1 + (1 - C_*) \text{Ph} + \gamma \vartheta(\theta_w - \theta_l) \bar{s}^{-1} \times \exp \left(-\frac{\theta_l + C_* \psi_{A0}}{1 + \beta\theta_l} \right) \right],$$

$$\Delta\tau \approx \{ [1 - C_0 - (1 - C_*) \alpha_l] \text{Ph} \} / \left\{ [1 + (1 - C_*) \text{Ph}] \bar{s} \exp \left(\frac{\theta_l + C_* \psi_{A0}}{1 + \beta\theta_l} \right) + \gamma \vartheta(\theta_w - \theta_l) \right\}.$$

Если химическим превращением к моменту фазового перехода и во время последнего можно пренебречь, то в этом случае величина $\Delta\tau$ определяется из (30) следующим образом:

$$\Delta\tau = \frac{(1 - C_0) \text{Ph}}{\gamma \vartheta(\theta_w - \theta_l)}.$$

На рис. 5 и 6 представлены результаты численных расчетов высокотемпературного синтеза в условиях теплового взрыва предварительно механоактивированной смеси. Значимым параметром, который можно менять в экспериментах, является температура печи θ_w . Видно, что наличие фазового перехода влияет на кинетику роста температуры и химического превращения (рис. 5), существенно увеличивая время предвзрывного разогрева и общее время синтеза. Последнее связано с тем, что в результате фазового перехода происходит нормализация структуры одного из возбужденных реагентов, приводящая к снижению эффективности предварительной активации смеси. При этом такое влияние, как и в случае волнового режима, проявляется тем заметнее, чем меньше температура фазового перехода. С увеличением последней наблюдается расширение зоны

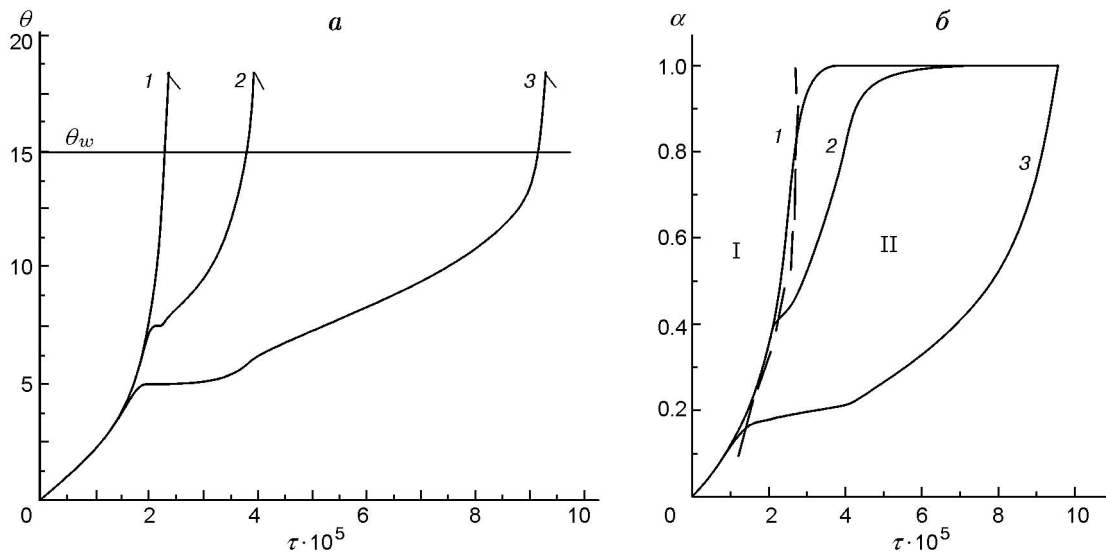


Рис. 5. Зависимости температуры (а) и глубины химического превращения (б) от времени при температурах фазового перехода $\theta_l = 15$ (1), 7 (2), 5 (3):

$\beta = 0.024, \gamma = 0.01, K = 1, \sigma = 1, \bar{s} = 1, \text{Ph} = 0.001, \gamma_* = 1, \psi_0 = 3, \vartheta = 10^4, \theta_w = 15$, I — область химического превращения, осуществляемого до фазового перехода, II — после фазового перехода

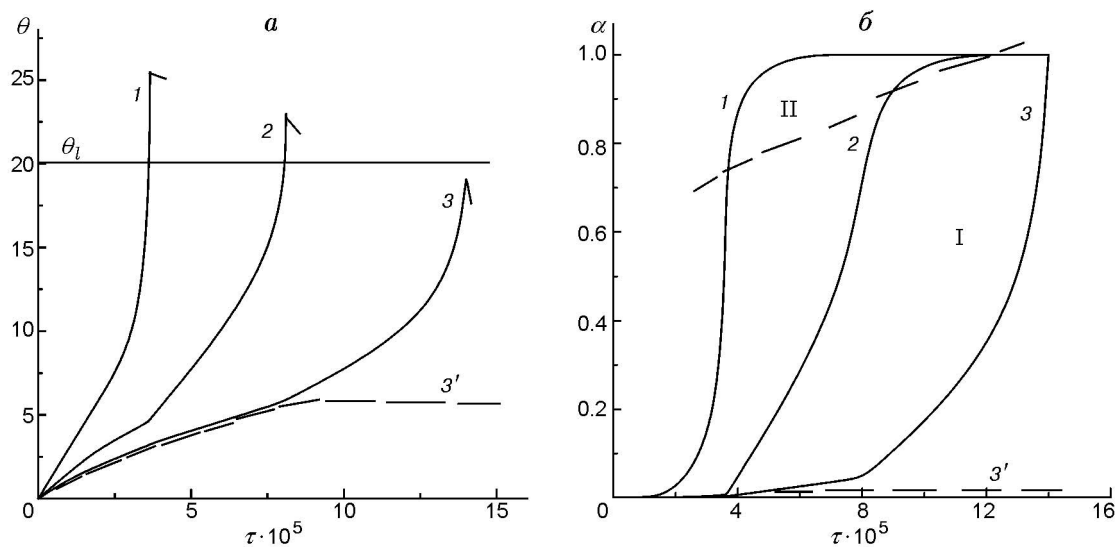


Рис. 6. Динамика изменения температуры (а) и глубины химического превращения (б) при температурах печи $\theta_w = 20$ (1), 10 (2), 7 (3, 3') (3' — без механической активации):

$\theta_l = 10, \vartheta = 10^5, \psi_0 = 1$, остальные параметры соответствуют приведенным в подписи к рис. 5

твёрдофазного синтеза реакционной смеси (область II на рис. 5).

Чем больше разница между максимальной температурой и температурой фазового перехода, тем заметней изотермический участок на термограмме (см. рис. 5,а). В случае близости этих температур изотермический участок становится практически незаметным (см.

рис. 6,а).

Расширение зоны твёрдофазного синтеза также возможно при уменьшении температуры печи (область II на рис. 6). В этом случае может реализоваться ситуация, когда активированная смесь полностью реагирует в зоне низких температур, не достигая температуры фазового перехода (кривая 3). В то же время неак-

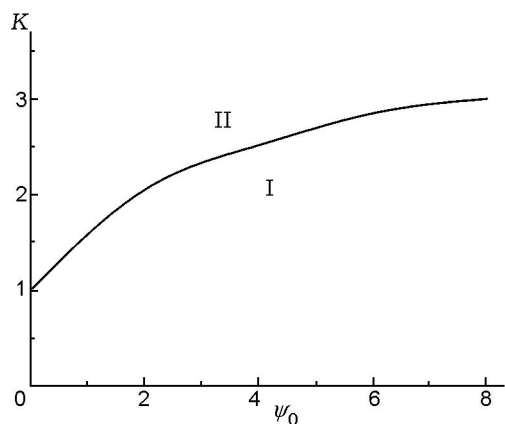


Рис. 7. Диаграмма ψ_0 - K при $\theta_w = 7$, $\theta_t = 10$, $\vartheta = 10^5$:

остальные параметры соответствуют приведенным в подписи к рис. 5; область I — фазовый переход снижает скорость реакции, область II — фазовый переход увеличивает скорость реакции

тивированная смесь в данных условиях не воспламеняется (кривая 3').

Более подробно влияние запасенной избыточной энергии на параметры теплового взрыва предварительно активированной смеси без учета фазового перехода исследовано в [1]. Полученные в настоящей работе результаты согласуются с результатами экспериментальных исследований [10–12], на примере системы SiO_2 —Al, в которых было показано, что с увеличением времени предварительной механообработки уменьшается время индукции, увеличиваются скорость и максимальная температура.

На рис. 7 представлена диаграмма ψ_0 - K , описывающая различные сценарии теплового взрыва активированной смеси. Диаграмма разделена на две области. В области I происходит резкое снижение скорости синтеза химического соединения, что возможно при полиморфном превращении. В области II в результате увеличения параметра K (например, в случае плавления реагента В и интенсификации химического взаимодействия в жидкой фазе) наблюдается ускорение химического превращения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает, что фазовый переход существенно влияет на развитие неизотермического синтеза в предварительно активированных смесях как в волновом, так и в объемном режимах. Проявляется это в изло-

ме температурного профиля (для волнового режима) и наличии изотермического участка на термограмме (для объемного режима) с последующим резким изменением скорости реакции, проявляющимся в изменении темпов нагрева.

Так как температура фазового перехода — постоянная величина, то экспериментально обнаружить влияние фазового перехода на синтез и исследовать его особенности для волнового режима можно, варьируя максимальную температуру, например, путем разбавления исходной смеси или путем ее предварительного подогрева. В случае уменьшения разницы между температурой фазового перехода и максимальной температурой излом профиля температуры волны горения становится заметней. Разбавление смеси инертным веществом оказывает двойное действие на параметры горения. С одной стороны, сохранение активности реагента В до высокой температуры, близкой к температуре горения, способствует увеличению скорости фронта, с другой — снижение максимальной температуры приводит к его замедлению. Какой из этих факторов будет превалировать, зависит от величины предварительной активации и изменения кинетики реакции после фазового перехода. Подчеркнем, что с уменьшением разницы между максимальной температурой и температурой фазового перехода доля продукта, синтезированного до фазового перехода, увеличивается, что в экспериментах можно обнаружить, исследуя морфологию продуктов.

В режиме теплового взрыва, варьируя температуру печи, также можно зафиксировать фазовый переход на термограмме синтеза и обнаружить различие в структуре продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smolyakov V. K., Lapshin O. V., Boldyrev. Macroscopic theory of mechanochemical synthesis in heterogeneous systems // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2007. V. 16, N 1. P. 1–11.
2. Смоляков В. К., Лапшин О. В. Макрокинетика неизотермического синтеза в механоактивированных гетерогенных системах // Горение и плазмохимия. 2005. Т. 3, № 1. С. 53–60.
3. Смоляков В. К. Горение механоактивированных гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 3. С. 90–97.
4. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Максимов Ю. М. Макрокинетика механосинтеза в системе «твердое — газ». I. Математическое моде-

- лирование // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 5. С. 79–91.
5. **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 // Там же. С. 92–99.
 6. **Бутягин Ю. П.** Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 12. С. 1031–1043.
 7. **Смоляков В. К.** Фазовые переходы в волне безгазового горения // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 11. С. 97–105.
 8. **Прокофьев В. Г., Смоляков В. К.** Нестационарные режимы горения бинарной безгазовой смеси при зажигании накаливаемой стенки // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 2. С. 45–50.
 9. **Монасевич Т. В., Итин-Даенман В. И.** Влияние механической активации на закономерности горения систем с хрупкими компонентами (на примере Mn—Si) // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 6. С. 52–55.
 10. **Мофа Н. Н.** Особенности структуры и стабильность горения систем на основе кварца, модифицированного механической обработкой // Горение и плазмохимия. 2003. Т. 1, № 1. С. 89–97.
 11. **Мансуров З. А., Мофа Н. Н.** СВС-композиционные материалы: модифицированные системы на основе SiO₂, особенности горения и фазообразования // Горение и плазмохимия. 2005. Т. 3, № 1. С. 71–80.
 12. **Ксандопуло Г. И., Мофа Н. Н., Кетегенов Т. А., Червякова О. В., Тюменцева О. А.** Горение оксидных систем на основе кварца, модифицированного органическими соединениями при механохимической обработке // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 1. С. 61–67.

Поступила в редакцию 20/XI 2007 г.
