

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА

Ю. А. Гостеев, А. В. Федоров

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск, gosteev@itam.nsc.ru

Предложена точечная математическая модель процесса спекания прессовки ультрадисперсного металлического порошка в режиме теплового взрыва. Определено условие, при котором данный режим реагирования осуществляется. Проведена верификация модели по времени задержки и температуре начала спекания порошка платиновой черни.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки, спекание, тепловой взрыв, математическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема количественного описания процесса спекания в прессовках ультрадисперсных металлических порошков до сих пор не решена, в первую очередь из-за сложности и многомасштабности протекающих в образце физико-химических процессов. Ниже представлена математическая модель данного явления, основанная на феноменологическом подходе и адекватно описывающая экспериментальные данные по задержкам и температурам начала спекания платиновой черни в воздухе.

Рассмотрим некоторый объем, занимаемый определенным количеством ультрадисперсных (радиусом $50 \div 100 \text{ \AA}$) частиц, спрессованных в виде пористого образца. Образец находится на подложке и начинает нагреваться под действием внешнего источника тепла. В результате нагрева могут реализоваться два различных физических процесса: «регулярный» нагрев и спекание порошка [1, 2].

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для описания нагрева порошка ультрадисперсных частиц внешним источником рассмотрим математическую модель с сосредоточенными параметрами. Будем предполагать, что образец обменивается теплом с внешней средой, температура которой (T_0) постоянна, и с подложкой, температура которой изменяется во времени по определенному закону $\bar{T}(t)$. Также считаем, что порошок является равновесной по температуре смесью газа (несущая фаза) и частиц (дисперсная фаза).

Основные уравнения для определения безразмерных температуры образца $\bar{T} = \bar{T}(t)$ и

площади спекания одной частицы $\bar{\zeta} = \bar{\zeta}(\bar{t})$ имеют вид закона сохранения энергии и кинетического уравнения роста площади спекания:

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} = a(\bar{T}_{\max} - \bar{T}) \exp\left(-\frac{E}{\bar{T}}\right) - b(\bar{T} - 1) - \quad (1)$$

$$- c(\bar{T} - \bar{T}(t)), \quad \frac{\partial \bar{\zeta}}{\partial \bar{t}} = \frac{\bar{T}_{\max} - \bar{T}}{\tau} \exp\left(-\frac{E}{\bar{T}}\right),$$

где $a = \frac{3\bar{\sigma}\rho_2}{\tau_0\rho_{22}}$, $b = \bar{\lambda}_0\text{Nu}_0$, $c = \bar{\lambda}_1\text{Nu}_1$, $\tau = \frac{4\pi r^2 t_M T_M}{\tau_0 \zeta_M}$, $\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_M}$, $\sigma_M = r\rho_2 c_2 T_0$, $\bar{\lambda}_0 = \frac{\lambda_0}{\lambda}$, $\bar{\lambda}_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda}$. При записи уравнений используются безразмерные переменные

$$\bar{T} = \frac{T}{T_M}, \quad \bar{t} = \frac{t}{t_M}, \quad \bar{\zeta} = \frac{\zeta}{\zeta_M},$$

$$E = \frac{E_a}{RT_M}, \quad \bar{T}_{\max} = \frac{T_{\max}}{T_M},$$

где $T_M = T_0$ — характерная температура, равная температуре окружающей среды, $\bar{T} = \bar{T}(t)$ — безразмерная температура подложки, $t_M = \frac{r^2 \rho_2 c_2}{\lambda}$ — характерное время, ζ_M — характерная площадь спекания. Здесь ρ_2 — средняя плотность дисперсной фазы, ρ_{22} — плотность материала частицы, c_2 — теплоемкость дисперсной среды, λ — теплопроводность дисперсной среды, r — радиус одной частицы, Nu_0 — число Нуссельта, характеризующее теплообмен с окружающей средой, Nu_1 —

число Нуссельта, характеризующее теплообмен с подложкой, λ_0 — теплопроводность окружающей среды, λ_1 — теплопроводность материала подложки, σ — тепло, выделяемое при спекании, E_a — энергия активации процесса спекания, τ_0 — время релаксации процесса спекания, T_{\max} — максимальная температура спекенной частицы в адиабатических условиях.

Безразмерная площадь спекания одной частицы связана с безразмерной удельной (рассчитанной на единицу объема) свободной поверхностью образца соотношением

$$\bar{S}(t) = 1 - a_s \bar{\zeta}(t), \quad a_s = \frac{Nz\zeta_M}{S_0},$$

где z — координационное число частицы ($0 \leq z \leq 4$), N — число частиц в единице объема, $N = \rho_2 / (4/3\pi r^3 \rho_{22})$. По завершении процесса спекания источник, связанный с выделением тепла при изменении поверхности образца, исчезает и уравнения (1) описывают остывание образца.

Решения уравнений (1) должны удовлетворять следующим начальным условиям:

$$\bar{t} = 0: \quad \bar{T} = 1, \quad \bar{\zeta} = \bar{\zeta}_0. \quad (2)$$

Итак, для описания процесса нагрева и спекания порошкообразного образца ультрадисперсных частиц имеем систему уравнений (1) и начальные условия (2).

ТИПЫ ТЕПЛОВОЙ ДИНАМИКИ ОБРАЗЦА

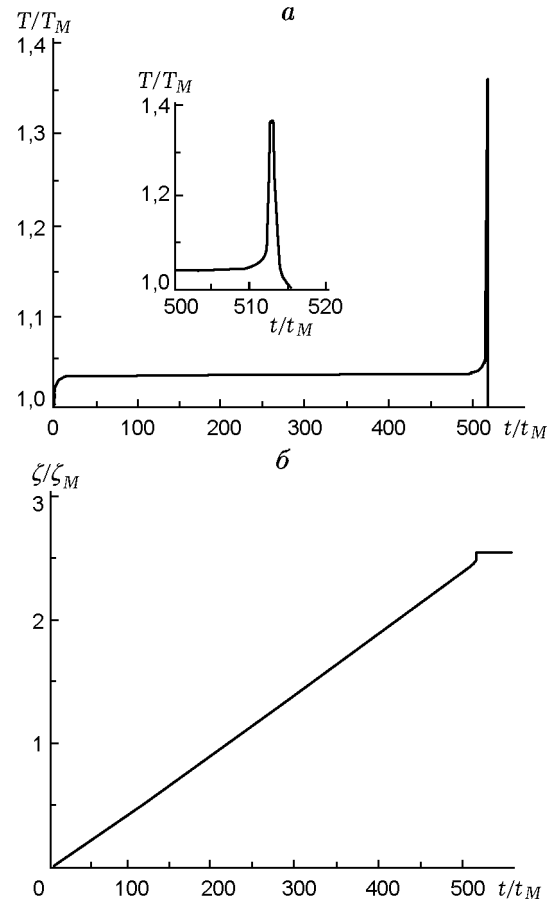
Предположим, что температура подложки является постоянной величиной, $T(t) = \tilde{T}_0 = \text{const}$. Тогда уравнения можно переписать в виде, характерном для задач теории теплового взрыва:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{t}} = (\bar{T}_{\max} - \bar{T}) \exp\left(-\frac{E}{\bar{T}}\right) - \alpha(\bar{T} - \tilde{T}_{eff}),$$

$$\frac{\partial \bar{\zeta}}{\partial \bar{t}} = \frac{\bar{T}_M - \bar{T}}{\tau} \exp\left(-\frac{E}{\bar{T}}\right),$$

$$\alpha = \frac{b + c}{a},$$

$$\tilde{T}_{eff} = \left(\frac{c}{a} + \frac{b}{a\tilde{T}_0}\right)\tilde{T}_0.$$



Зависимости безразмерных температуры образца (порошок платиновой черни) (а) и площади спекания частицы (б) от времени

Нетрудно показать (см., например, [3]), что для полученной системы уравнений критические параметры даются выражениями $\alpha_{\pm} = \frac{E(\bar{T}_{\max} - \bar{T}_{\pm})}{\bar{T}_{\pm}^2 - 1} \exp\left(-\frac{E}{\bar{T}_{\pm}}\right)$, где $\bar{T}_{\pm} = \bar{T}_{\pm}(\tilde{T}_{eff}, E, \bar{T}_{\max})$. Тогда при $\alpha < \alpha_-$ происходит спекание порошка, а при $\alpha > \alpha_-$ — «регулярный» нагрев образца.

ЧИСЛЕННЫЕ ПРИМЕРЫ

Расчеты проводились для смеси платиновых частиц и воздуха при $c_2 = 131$ Дж/(кг·К), $\lambda = 72$ Вт/(м·К), $\lambda_0 = 2,5 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К), $\rho_{22} = 2145$ кг/м³, $r = 50 \div 10^{-10}$ м, $\sigma = 2,7$ Дж/м², $Nu_0 = 3$, $Nu_1 = 2$, $\rho_2 = 1823$ кг/м³, $t_M = 0,3317$ с, $S_0 = 6,435 \div 10^7$ м⁻¹, $z = 2$, $N = 1,6234 \cdot 10^{24}$ м⁻³, $\zeta_M = 1,982 \cdot 10^{-17}$ м². Варьировались температура внешних источни-

ков, энергия активации E и характерное время процесса спекания τ_0 . Значение T_{\max} брали близким к максимальной в процессе спекания температуре частицы (590 К). При выполнении критического условия по параметру теплообмена ($\alpha < \alpha_-$) начало спекания образца регистрировалось в момент времени t_s , характеризующийся условием $\frac{dT}{dt}(t_s) \rightarrow \max$. Это время аналогично времени задержки воспламенения в теории теплового взрыва. Поэтому целесообразно называть t_s временем задержки спекания.

Пример кинетических кривых процесса спекания представлен на рисунке при $T_0 = \bar{T} = \bar{T}_0 = 436$ К, $\bar{T}_{\max} = 1,3532$ К, $E = 40$, $\tau_0 = 8,8089 \cdot 10^{-16}$, $\alpha = 1,46628 \cdot 10^{-16} < \alpha_- = 1,46631 \cdot 10^{-16}$. Вначале происходит нагрев образца внешним источником до некоторой квазистационарной температуры. Затем в течение периода задержки спекания температура образца сохраняется постоянной. Скорость спекания частицы возрастает во времени примерно по линейному закону и достигает максимального значения к моменту достижения температуры спекания. После достижения температурой образца своего максимального значения, характеризующего начало процесса спекания, происходит такое же резкое ее уменьшение. Это связано с тем, что процесс спекания закончился и вся энергия, выделяющаяся при уменьшении свободной поверхности образца, реализована.

Отметим, что в [1] приведены следующие характеристики процесса спекания порошка платиновой черни: температура начала спекания порошка $T_s \approx 590$ К или 1,3532 в безразмерном виде; время задержки спекания $t_s = 3$ мин = 180 с или 542,66 в безразмерных единицах. Согласно же расчету $\bar{T}_s = 1,3529$ при $\bar{t}_s = 512,62$ (см. рисунок). Видно, что совпадение численных данных достаточно хорошее. Поэтому можно сделать вывод о пригодности разработанной математической модели для количественного описания процесса спекания ультрадисперсных порошков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лидоренко Н. С., Каган Н. М., Чижик С. П. и др. О механизме низкотемпературного спекания высокодисперсной платиновой черни // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200, № 1. С. 142–144.
2. Лидоренко Н. С., Сидякин А. В. О возможности возникновения теплового взрыва в тонких металлических порошках // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202, № 3. С. 566–569.
3. Гостеев Ю. А., Федоров А. В. Численное исследование тепловых волн при окислении магниевого нити // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 6. С. 29–38.

Поступила в редакцию 13/III 2003 г.