

МАКРОКИНЕТИКА МЕХАНОСИНТЕЗА В СИСТЕМЕ «ТВЕРДОЕ — ГАЗ» I. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В. К. Смоляков, О. В. Лапшин*, Ю. М. Максимов

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
maks@fisman.tomsk.ru

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск

Построена математическая модель механосинтеза в системе «твердое — газ», включающая уравнения теплового баланса механореактора, измельчения, динамики избыточной энергии в конденсированных веществах, определяющей влияние механической активации на скорость химической реакции, и кинетики химического превращения. Дан краткий анализ модели. Описаны имеющие самостоятельное значение две упрощенные модели, полученные из общей, которые можно исследовать аналитическими методами. Подробно исследован синтез в предварительно активированной системе. Получены соотношения, определяющие характеристики синтеза. Точность аналитических оценок проверена численным моделированием.

Ключевые слова: механосинтез, система «твердое — газ», математическая модель, аналитические соотношения, численное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Механохимический синтез в системе «твердое — газ» — перспективный способ получения ультрадисперсных частиц неорганических газосодержащих соединений: нитридов, оксидов и др. [1]. Интенсивное механическое воздействие мелющих тел на измельчаемый материал, стенки камеры, внутреннее движение порошковой среды и химическое превращение измельчаемых частиц с находящимся или поступающим в реактор газом приводят к разогреву мелющих тел, стенок камеры и вещества. Рост температуры, увеличение межфазной поверхности систем «твердое — газ» и активация твердого реагента ускоряют химическое превращение.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Математическое описание макрокинетики неизотермического химического превращения измельчаемой порошковой смеси в активном газе заключается в совместном рассмотрении уравнений теплового баланса, химического превращения, измельчения, динамики избыточной энергии в твердой фазе, определяемой интенсивностью механического воздействия и

релаксационными процессами, с соответствующими начальными и граничными условиями.

В работе рассматривается механохимический синтез в макроскопическом приближении, т. е. все величины, характеризующие процесс (удельные избыточные энергии, глубина превращения, температура и др.), являются осредненными. Масштаб осреднения физико-химических величин существенно больше размера отдельных частиц. Поэтому единица объема, для которой записываются уравнения математической модели, содержит статистически представительную совокупность частиц с любыми возможными отклонениями от средних значений (включая разные размеры частиц, неравномерность реагирования, различный запас избыточной энергии и др.). При макроскопическом описании механосинтеза, когда оперируют осредненными величинами, отмеченные детали и отклонения находятся вне рамок рассмотрения.

Для проверки правильности модели исключительно важно иметь экспериментальные данные, полученные в условиях, близких к моделируемым. В настоящее время подавляющее большинство опытных данных, в частности результаты измерений температуры и давления газа в реакторе, химический, рентгенофазовый, рентгеноструктурный и другие анализы, получены при работе со значительным количеством вещества, т. е. являются макроскопическими.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 03-03-32979) и Министерства образования РФ и CRDF в рамках программы BRNE (номер проекта 016-02).

Именно такие осредненные величины — иско-мый результат решения математической моде-ли в макроскопическом приближении.

Уравнение теплового баланса

В простейшем случае отсутствия распре-деления температуры в мелющих телах и стен-ках камеры, что имеет место, когда время теп-ловой релаксации в мелющих телах и стенках камеры меньше характерных времен химиче-ского и диссипативного тепловыделения, теп-ловой баланс системы описывается уравнени-ем

$$[V_0(m_1c_1\rho_1 + m_2c_2\rho_2) + n_mV_m c_3\rho_3 + V_c c_4\rho_4] \times \frac{dT}{dt} = V_0 QJ + W a_1 + I - \chi S_c(T - T_0). \quad (1)$$

Здесь V_0 — внутренний объем камеры; V_m , V_c — объемы мелющего тела и стенок каме-ры; S_c — площадь поверхности камеры; n_m — количество мелющих тел; c_i , ρ_i — удельные теплоемкости и плотности газа ($i = 1$), порош-ковой смеси ($i = 2$), материала мелющих тел ($i = 3$) и стенок камеры ($i = 4$); m_1 , m_2 — объ-емные доли газа и порошковой смеси в камере ($m_1 + m_2 = 1$); Q — тепловой эффект реакции на единицу массы продукта; J — массовая ско-рость образования продукта в единице объема; W — мощность мельницы; a_1 — размерный ко-эффициент, характеризующий тепловую дис-сипацию мощности; I — скорость тепловыделе-ния, обусловленная скоростью изменения избы-точной энергии; T_0 — температура окружаю-щей среды; χ — коэффициент теплообмена каме-ры мельницы с окружающей средой. В слу-чае температурной неоднородности механоре-актора (отличие температур стенок мельницы и мелющих тел от температуры порошковой смеси и газа) уравнение (1) может быть транс-формировано путем введения тепловых стоков в правую часть (1), в том числе при градиент-ном характере температуры в стенках мельни-цы или мелющих телах, и исключения соответ-ствующих слагаемых в левой части (1).

Плотность газа связана с давлением p уравнением состояния

$$p = \rho_1 RT / M_g,$$

где M_g — молекулярная масса газа. Теплоем-кость порошковой смеси

$$c_2 = c_s(1 - \alpha) + c_{pr}\alpha,$$

где α — глубина превращения; c_s , c_{pr} — теп-лоемкости исходного порошка и продукта реак-ции. Плотность порошка связана с плотностя-ми исходного реагента ρ_s и продукта ρ_{pr} фор-мулой

$$\rho_2 = \rho_s \rho_{pr} / [\alpha \rho_s + \rho_{pr}(1 - \alpha)].$$

Из уравнений баланса массы конденсиро-ванного вещества и продукта реакции

$$\frac{d}{dt}[m_2 \rho_2] = J \mu, \quad \frac{d}{dt}[m_2 \rho_2 \alpha] = J \quad (2)$$

следуют соотношения для изменения объемной доли конденсированной фазы и массовой скоро-сти образования продукта:

$$m_2 = \frac{m_{20}[\alpha \rho_s + (1 - \alpha)\rho_{pr}]}{\rho_{pr}(1 - \alpha\mu)}, \quad (3)$$

$$J = m_{20} \rho_s \frac{d}{dt} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha\mu} \right) = m_{20} \rho_s \frac{1}{(1 - \alpha\mu)^2} \frac{d\alpha}{dt},$$

где m_{20} — начальная объемная доля конден-сированного реагента в камере, μ — массовая доля газа в продукте.

Массовый баланс газа в герметичной каме-ре описывается уравнением

$$\frac{d}{dt}[m_1 \rho_1] = -J \mu. \quad (4)$$

Как следует из (2), (4), в этом случае

$$m_1 \rho_1 + m_2 \rho_2 = (1 - m_{20})\rho_{10} + m_{20} \rho_s$$

и плотность газа определяется выражением

$$\rho_1 = \frac{(1 - m_{20})\rho_{10} - m_{20} \rho_s \alpha \mu / (1 - \alpha\mu)}{1 - m_2}, \quad (5)$$

где ρ_{10} — начальная плотность газа. Из (5) при $\rho_1 = 0$ следует максимальная глубина пре-вращения в герметичной камере: $\alpha_k = (1 - m_{20})\rho_{10} / [\mu(1 - m_{20})\rho_{10} + m_{20} \rho_s]$.

В случае свободного газообмена давление внутри камеры равно внешнему p_0 , плотность газа определена уравнением состояния, конеч-ная глубина превращения $\alpha_k = 1$.

Превращение механической энергии в теп-ловую зависит от конструктивных особеннос-тей мельницы, количества порошковой сме-си, размеров частиц, реологических свойств ве-ществ и других факторов и изменяется в ходе механосинтеза. Указанные обстоятельства за-трудняют определение величины a_1 . В насто-ящей работе будем считать скорость диссипа-тивного тепловыделения $W a_1$ постоянной в ходе процесса.

Динамика избыточной энергии

Активация твердого реагента проявляется в структурных изменениях, интенсифицирующих химическое взаимодействие. Одновременно с накоплением избыточной энергии происходит ее релаксация. Следуя [2], будем выделять два канала релаксации: химическое превращение и нормализация структуры — и считать их независимыми. Оба канала релаксации термически активируемые. Энергия активации этих процессов зависит от избыточной энергии. Удельная избыточная энергия в конденсированной фазе φ связана с удельными избыточными энергиями в реагенте φ_s и продукте φ_{pr} соотношением

$$\varphi = v\varphi_s + (1 - v)\varphi_{pr}, \quad (6)$$

где $v = \rho_2(1 - \alpha)/\rho_s$ — объемная доля твердого реагента в конденсированной фазе. Удельной избыточной энергией в той или иной фазе будем считать отношение избыточной энергии к объему этой фазы.

Будем считать, что избыточная энергия пропорциональна степени структурного несовершенства материала. Тогда избыточные энергии в реагенте и продукте можно представить в виде

$$\varphi_s = A_s h_s, \quad \varphi_{pr} = A_{pr} h_{pr}, \quad (7)$$

где A_s, A_{pr} — коэффициенты, h_s, h_{pr} — степени структурных несовершенств в реагенте и продукте соответственно. Величины h_s, h_{pr} можно оценить по относительному уширению дифракционных пиков.

Определим формальную кинетику изменения φ_s и φ_{pr} . Для этого разложим полную скорость изменения избыточной энергии в реагенте по трем ее независимым вариациям:

$$\frac{d\varphi_s}{dt} = \frac{\delta_W \varphi_s}{\delta t} + \frac{\delta_{rel} \varphi_s}{\delta t} + \frac{\delta_{pr} \varphi_s}{\delta t}. \quad (8)$$

Здесь δ_W — изменение избыточной энергии за счет работы мельницы, δ_{rel} — за счет релаксации структуры вещества, δ_{pr} — изменение энергии вследствие химической реакции. Считаем, что изменение энергии φ_s по первой вариации пропорционально скорости изменения энергии ε , сообщаемой единице объема разрушаемого вещества. Тогда

$$\frac{\delta_W \varphi_s}{\delta t} = a_s \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (9)$$

где a_s — коэффициент. Скорость изменения энергии ε можно представить в виде

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{a_W W}{V_s}, \quad (10)$$

где a_W — коэффициент, $V_s = V_0 m_2$ — объем твердой фазы. Подставляя (10) в (9), получаем

$$\frac{\delta_W \varphi_s}{\delta t} = a_2 \frac{W}{V_s}, \quad (11)$$

где $a_2 = a_s a_W$.

Структурные несовершенства при механической активации чрезвычайно разнообразны, что затрудняет выбор кинетики нормализации структуры. Будем полагать, что релаксацию структурных несовершенств можно описать одним эффективным кинетическим соотношением вида [3]

$$\frac{\delta_{rel} \varphi_s}{\delta t} = -\varphi_s m_0 \exp\left(-\frac{U - a_3 \varphi_s}{RT}\right), \quad (12)$$

где m_0 — предэкспонент, U — энергия активации, a_3 — коэффициент.

Так как химическая реакция не влияет на избыточную энергию в остающемся твердом реагенте, то

$$\frac{\delta_{pr} \varphi_s}{\delta t} = 0. \quad (13)$$

Просуммировав (11)–(13), для скорости избыточной энергии в реагенте получаем

$$\frac{d\varphi_s}{dt} = a_2 \frac{W}{V_s} - \varphi_s m_0 \exp\left(-\frac{U - a_3 \varphi_s}{RT}\right). \quad (14)$$

Аналогичные рассуждения, проведенные для избыточной энергии в продукте, дают

$$\frac{\delta_W \varphi_{pr}}{\delta t} = a_4 \frac{W}{V_s}, \quad (15)$$

$$\frac{\delta_{rel} \varphi_{pr}}{\delta t} = -\varphi_{pr} n_0 \exp\left(-\frac{L - a_5 \varphi_{pr}}{RT}\right),$$

где a_4, a_5 — коэффициенты, n_0 — предэкспонент, L — энергия активации.

Наконец, определим вариацию $\delta_{pr} \varphi_{pr} / \delta t$. Если предположить, что изменение избыточной энергии в продукте по этой вариации (в результате химической реакции) пропорционально энергии, содержащейся в структурных несовершенствах и перешедшей в ходе реакции из реагента в продукт, можно записать следующее равенство:

$$-j \frac{\delta_{pr} [v\varphi_s]}{\delta t} = \frac{\delta_{pr} [(1-v)\varphi_{pr}]}{\delta t}, \quad (16)$$

где j — коэффициент, характеризующий переход избыточной энергии из реагента в продукт.

Продифференцировав (16) и учитывая, что $\delta_{pr}\varphi_s/\delta t = 0$, $\delta_{pr}\alpha/\delta t = d\alpha/dt$, в конечном итоге получаем

$$\frac{\delta_{pr}\varphi_{pr}}{\delta t} = \frac{j\varphi_s - \varphi_{pr}}{\alpha(1+b\alpha)} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (17)$$

где $b = (\rho_s - \rho_{pr})/\rho_{pr}$. Так как химическая реакция способствует уменьшению числа дефектов и соответственно снижению избыточной энергии, то $0 \leq j \leq 1$. При $j = 0$ образующийся в ходе химической реакции продукт не содержит дефекты. В этом случае, как следует из (17), удельная избыточная энергия в ходе реакции уменьшается, так как увеличивается объем бездефектного продукта. При $j = 1$ избыточная энергия, содержащаяся в реагенте, в ходе реакции полностью переходит в продукт.

Сумма (15), (17) определяет полную скорость изменения избыточной энергии в продукте реакции:

$$\frac{d\varphi_{pr}}{dt} = a_4 \frac{W}{V_s} - \varphi_{pr} n_0 \exp\left(-\frac{L - a_5 \varphi_{pr}}{RT}\right) + \frac{j\varphi_s - \varphi_{pr}}{\alpha(1+b\alpha)} \frac{d\alpha}{dt}. \quad (18)$$

Таким образом, первый член в уравнениях (14) и (18) отражает изменение избыточной энергии за счет механического воздействия, второй — за счет релаксации структуры вещества и третий (в уравнении (18)) — вследствие химической реакции. Изменение полной избыточной энергии в системе приводит к тепловыделению (или теплопоглощению). Скорость тепловыделения в результате изменения φ равна

$$I = -a_6 V_0 \frac{d}{dt} [m_2 \varphi], \quad (19)$$

где a_6 — коэффициент.

Уравнение измельчения

Для описания изменения размера частиц и их поверхности в результате измельчения будем использовать уравнение, полученное в [4] для осредненной по спектру размеров частицы

при допущении, что размер вновь образованных частиц и их суммарная поверхность определяются размером r разрушаемого тела и равны $b_1 r$, $b_2 r^2$ соответственно (b_1 и b_2 — постоянные, не зависящие от размеров частиц). С учетом предельного значения плотности энергии, передаваемой измельчаемому твердому телу в единичном акте разрушения, и с учетом непроизводительных затрат энергии на деформацию малых частиц уравнение измельчения [4] можно представить в виде

$$\frac{d\varepsilon}{dr} \approx \frac{A_1}{r_{\min} - r} + \frac{3A_2}{r(r_{\min} - r)} + \frac{9A_3}{r^2(r_{\min} - r)}, \quad (20)$$

где $A_1 = 9b_V e/b_2$; $A_2 = \sigma^* + (3b_V \beta l_1 + \gamma^*)/b_2$; $A_3 = -b_V \beta l_1^2/4b_2$; $e = P_0/2E^*$; $l_1 = 2l/b_1$; b_V — объемный коэффициент формы; P_0 — предел прочности; E^* — модуль Юнга; σ^* — свободная энергия единицы поверхности; β — плотность энергии пластических деформаций, предшествующих хрупкому разрушению; l — толщина слоя частицы, в котором совершаются пластические деформации; γ^* — поверхностная плотность работы сил трения и энергия образования и разрушения агрегатов; r_{\min} — минимально достижимый в данных условиях размер частиц. Первый член в уравнении (20) представляет собой затраты энергии на объемное деформирование твердого тела, второй — затраты энергии на неупругие деформации, работу сил трения, образование и разрушение агломератов и создание новых поверхностей, третий определяет изменение объема области пластических деформаций по мере изменения размеров частиц.

Изменение размера частиц зависит как от интенсивности измельчения, так и от объемных изменений в ходе химического превращения:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{\partial r}{\partial \alpha} \frac{d\alpha}{dt}. \quad (21)$$

В приближении независимости процессов измельчения и реагирования в (21) частная производная $\partial r/\partial \varepsilon$ определяет изменение размера частицы за счет измельчения в отсутствие химической реакции, $\partial r/\partial \alpha$ — за счет химической реакции в отсутствие измельчения. Величины $\partial r/\partial \varepsilon$ и $d\varepsilon/dt$ определяются из (10) и (20). Скорость химической реакции $d\alpha/dt$ будет задана ниже. Для вычисления динамики размера частиц необходимо определить величину $\partial r/\partial \alpha$. Аналитически найти $\partial r/\partial \alpha$ уда-

ется в двух предельных случаях: продукт реакции отслаивается от частицы реагента; продукт не отделяется от частицы. Анализ этих случаев позволяет вычислить крайние оценки реальной ситуации.

Согласно [4], за исключением случаев грубого помолла, наиболее значимым является второй член в (20), определяющий затраты энергии на неупругое деформирование, работу сил трения и образование новых поверхностей. Это обстоятельство позволяет упростить уравнение (20), оставив в правой части только второе слагаемое.

В [5] была получена зависимость скорости изменения размера частиц в результате измельчения и химической реакции в двух предельных случаях: продукт реакции отслаивается от поверхности частиц и продукт реакции не отслаивается от поверхности частиц:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{r(r_{\min} - r)}{3A_2} \frac{(1 - \alpha\mu)a_2W}{(1 - \alpha)m_{20}V_0} - \frac{r(1 - \mu)\mu}{3(1 - \alpha\mu)(1 - \alpha)} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (22)$$

$$\frac{dr}{dt} = \frac{r(r_{\min} - r)}{3A_2} \frac{(1 - \alpha\mu)a_2W}{(1 + b\alpha)m_{20}V_0} + \frac{r(b + \mu)}{3(1 - \alpha\mu)(1 + b\alpha)} \frac{d\alpha}{dt}.$$

Уравнение химического превращения

Скорость одностадийной необратимой реакции активированного твердого реагента с газом запишем в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \left(\frac{p}{p_a} \right)^g f(\alpha) F(S), \quad (23)$$

где $k(T)$ — константа скорости химической реакции; $f(\alpha)$ — кинетический закон взаимодействия; g , p_a — показатель степени и нормальное давление в зависимости скорости реакции от давления газа; $F(S)$ — функция, характеризующая зависимость скорости химического превращения от площади поверхности частиц реагента, которую определяем как отношение текущей площади к начальному значению: $F(S) = S/S_0$. Функцию $F(S)$ можно представить в виде $F(S) \approx Nr^2/N_0r_0^2$, где r_0 , r — средние начальный и текущий размеры частиц;

N , N_0 — текущее и начальное количество частиц. В предельных случаях, когда продукт реакции полностью отслаивается от твердого реагента и не отслаивается совсем, количество частиц определяется соответственно следующими соотношениями [5]:

$$N = \frac{3(1 - \alpha)m_{20}V_0}{4(1 - \alpha\mu)\pi r^3}, \quad N = \frac{3(1 + b\alpha)m_{20}V_0}{4(1 - \alpha\mu)\pi r^3}.$$

Начальное количество частиц $N_0 = 3m_{20}V_0/4\pi r_0^3$.

В гетерогенных системах с масштабом гетерогенности, превышающим молекулярно-кинетический размер ($\approx 10^{-9}$), скорость химического взаимодействия контролируется массопереносом реагентов к межфазной границе, где происходит химическое превращение. С уменьшением масштаба гетерогенности процессом, определяющим скорость химического взаимодействия, является скорость химической реакции на межфазной границе. В обоих случаях эффективная энергия активации химического взаимодействия зависит от структурных характеристик веществ, что выражается следующим образом:

$$E = E_0 - \varphi_E, \quad (24)$$

где E_0 — энергия активации химического превращения в случае равновесной структуры твердых реагента и продукта, φ_E — изменение энергии активации химической реакции вследствие механоактивации. При макроскопическом описании, т. е. без детализации химизма реакции, будем считать $\varphi_E = a_7\varphi_s$, где a_7 — коэффициент.

Отметим, что в диффузионном приближении эффективная константа скорости химической реакции зависит от масштаба гетерогенности:

$$k(T) = \frac{D(T)}{r^2} = \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 k_0 \exp \left(- \frac{E_0 - a_7\varphi}{RT} \right), \quad (25)$$

где $D(T) = D_0 \exp[-(E_0 - a_7\varphi)/RT]$ — коэффициент диффузии, $k_0 = D_0/r_0^2$ — предэкспонент.

Начальные условия:

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad r = r_0, \quad p = p_0, \quad \alpha = 0, \quad (26)$$

$$\varphi_s = \varphi_{pr} = 0.$$

Общая модель, состоящая из уравнений (1), (6), (14), (18), (20), (22), (23), дополнительных соотношений и начальных условий (26), включает ряд частных случаев, имеющих самостоятельный интерес, а также позволяет путем пренебрежения отдельными факторами выявить действие оставшихся.

Математическая модель, несмотря на принятые упрощения при ее формулировке, содержит большое число параметров, часть из которых трудно определить априори. Значительное число неопределенных параметров — естественная издержка макроскопического описания процесса. Параметрический анализ в таких случаях позволяет найти и исследовать большинство возможных эффектов и характерных режимов.

АНАЛИЗ МОДЕЛИ

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

$$\tau = tk_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) = tk(T_0); \quad \theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0);$$

$$\psi_s = \frac{a_7 \varphi_s}{RT_0}; \quad \psi_{pr} = \frac{a_7 \varphi_{pr}}{RT_0}; \quad \pi = \frac{p}{p_0};$$

$$\psi = \frac{a_7 \varphi}{RT_0}; \quad \Sigma = \frac{s}{s_0}; \quad \nu = \frac{a_5}{a_3}; \quad \sigma = \frac{U}{E};$$

$$\mu_s = \frac{m_0 \exp(-U/RT_0)}{k_0 \exp(-E/RT_0)}; \quad \eta = \frac{a_3}{a_7};$$

$$\text{Ar} = \frac{RT_0}{E}; \quad \text{Td} = \frac{cRT_0^2}{QE}; \quad \varepsilon = \frac{a_7 a_4 W}{RT_0 k(T_0) m_{20} V_0};$$

$$\mu_{pr} = \frac{n_0 \exp(-L/RT_0)}{k_0 \exp(-E/RT_0)};$$

$$\omega = \frac{a_1}{k(T_0) m_{20} V_0 Q \rho_s} W; \quad \lambda = \frac{a_6 RT_0}{a_7 Q \rho_s};$$

$$\zeta = \frac{\chi RT_0^2 S_c}{\rho_s Q E k(T_0) m_{20} V_0} = \frac{1}{\text{Se}}; \quad \sigma_{pr} = \frac{L}{E};$$

$$\theta_W = \frac{E}{RT_0^2}(T_W - T_0); \quad \gamma = \frac{a_2 a_7}{RT_0 k(T_0) m_{20} V_0};$$

$$\Omega_2 = \frac{3A_2 V_0 m_{20} k(T_0)}{a_1 W r_{\min}};$$

$$Y = \frac{r}{r_0}; \quad Y_{\min} = \frac{r_{\min}}{r_0};$$

$$K = 1 + \frac{n_m V_m c_3 \rho_3 + V_c c_4 \rho_4}{V_0 m_{20} c \rho_s}$$

(в пренебрежении теплосодержанием газа по сравнению с теплосодержанием конденсированных веществ). Математическая модель принимает следующий вид:

$$\psi = \left(\frac{1 - \alpha}{1 + b\alpha}\right) \psi_s + \frac{\alpha(1 + b)}{1 + b\alpha} \psi_{pr},$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \exp\left[\frac{\theta + \psi}{1 + \text{Ar}\theta}\right] f(\alpha) \Sigma \pi^n,$$

$$\frac{d\psi_s}{d\tau} = \gamma \left(\frac{1 - \alpha\mu}{1 + b\alpha}\right) - \mu_s \exp\left[\frac{\theta\sigma + \eta\psi_s}{1 + \text{Ar}\theta}\right] \psi_s, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_{pr}}{d\tau} = & \gamma \varepsilon \left(\frac{1 - \alpha\mu}{1 + b\alpha}\right) + \frac{j\psi_s - \psi_{pr}}{\alpha(1 + b\alpha)} \frac{d\alpha}{d\tau} - \\ & - \mu_{pr} \exp\left[\frac{\theta\sigma_{pr} + \nu\psi_{pr}}{1 + \text{Ar}\theta}\right] \psi_{pr}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dY}{d\tau} = & \frac{Y(Y_{\min} - Y)}{\Omega_2 Y_{\min}} \frac{1 - \alpha\mu}{1 - \alpha} - \\ & - \frac{Y(1 - \mu)\mu}{3(1 - \alpha\mu)(1 - \alpha)} \frac{d\alpha}{d\tau}, \end{aligned}$$

$$\Sigma = \frac{1 - \alpha}{(1 - \alpha\mu)Y} \quad (\text{продукт отслаивается}),$$

$$\begin{aligned} \frac{dY}{d\tau} = & \frac{Y(Y_{\min} - Y)}{\Omega_2 Y_{\min}} \frac{1 - \alpha\mu}{1 + b\alpha} + \\ & + \frac{Y(b + \mu)}{3(1 - \alpha\mu)(1 + b\alpha)} \frac{d\alpha}{d\tau}, \end{aligned}$$

$$\Sigma = \frac{1 + \alpha b}{(1 - \alpha\mu)Y} \quad (\text{продукт не отслаивается}),$$

$$\text{Td}K \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha\mu}\right) + \omega -$$

$$-\lambda \frac{d}{d\tau} \left[\left(\frac{1+b\alpha}{1-\alpha\mu} \right) \psi \right] - \zeta \theta,$$

$$\tau = 0: \quad \theta_0 = 0, \quad \alpha = 0, \quad \psi = \varphi_s = \varphi_{pr} = 0,$$

$$\pi = \pi_0, \quad \Sigma = 1.$$

К числу параметров, определяющих действие механической активации порошка на его неизотермическое химическое превращение, относятся Ω_2 , μ_s , μ_{pr} , ω , η , σ , σ_{pr} , ν , λ , j . Остальные параметры являются традиционными при исследовании макрокинетики экзотермических процессов в гетерогенных системах.

Параметр Ω_2 равен отношению характерных времен измельчения $t_{m2} = 3V_0 m_{20} A_2 / r_{\min} W a_1$ и химической реакции $t_{ch} = 1/k(T_0)$. Параметры ω и λ определяют тепловой вклад от диссипации механической энергии и релаксации структурных несовершенств. Повышение температуры под действием этих факторов обычно меньше, чем от тепла химической реакции. Из формы записи уравнений следует, что наиболее значимо действие находящихся в экспоненте параметров η , σ , σ_{pr} , ν и параметров μ_s , μ_{pr} , j , которые и следует варьировать в параметрическом анализе. Так как образующийся продукт реакции твердый, то в первом приближении параметры, характеризующие структурные превращения в реагенте и продукте, можно положить одинаковыми: $\sigma = \sigma_{pr}$, $\eta = \nu = 1$, $\mu_s = \mu_{pr}$. Следует отметить также, что если скорость структурных превращений, лимитируется скоростью самодиффузии, то она значительно меньше скорости химического реагирования, если последняя контролируется более быстрым процессом — гетеродиффузией. Поэтому в таких случаях можно полагать, что μ_{pr} , $\mu_s < 1$, $\sigma > 1$. Если также считать, что продукт образуется с существенно менее дефектной структурой, то $j \ll 1$.

Из-за большого числа параметров общая модель сложна для анализа. В то же время она включает две упрощенные модели, имеющие самостоятельное значение, и на основе которых можно исследовать влияние механоактивации на синтез газосодержащих веществ.

Исключая из рассмотрения уравнения динамики избыточной энергии (6), (14), (18) и полагая $I = 0$, $\varphi = 0$ в уравнениях (1), (24),

получаем модель, описывающую неизотермическое реагирование порошков с активной газовой средой при измельчении без учета механической активации. Полученные с использованием такой модели результаты пригодны для оценки механохимического превращения. Для этого в качестве эффективных кинетических констант химической реакции (k_0 , E_0 , g) следует задать известные из экспериментов или оцененные на основе рассмотрения процессов на отдельных частицах величины. Использование в вычислениях крайних оценок кинетических констант позволяет оценить диапазон изменения моделируемых параметров в реальном процессе. Получение предельных оценок имеет практическое значение для определения безопасных (невзрывных) условий измельчения. Преимуществом этой модели является сокращение числа параметров и получение аналитических выражений. Такая модель подробно исследована в [5].

Другая упрощенная модель следует из идеи разделения стадий механической активации порошковой смеси и химического превращения. На первом этапе проводится активация вещества в течение заданного времени, на втором — химическое взаимодействие в контролируемых условиях. При реализации второго этапа можно использовать объемный нагрев с регистрацией динамики температуры или организовать послойное горение, измеряя температурный профиль волны и ее скорость. Для осуществления второго способа необходимо, чтобы исследуемая система была способна гореть, т. е. была достаточно экзотермичной, а глубина превращения после первого этапа (измельчения — активации) была незначительной. Такой подход — разделение стадий — существенно облегчает задачу анализа двух факторов ускорения химического превращения: увеличения межфазной поверхности и активации. Его экспериментальная реализация должна быть поддержана технологическими приемами и измерениями, обеспечивающими проведение обеих стадий в контролируемых условиях. Отметим также, что разделение стадий имеет практический смысл, так как предварительная механическая обработка смеси может эффективно использоваться для осуществления самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в слабозкотермичных системах [6, 7].

ДВУХЭТАПНЫЙ СИНТЕЗ

Для описания химического взаимодействия на втором этапе (вне механореактора) следует исключить из общей модели уравнение измельчения (20). При $\omega = \gamma = 0$ и $\Sigma = \text{const}$ математическая модель описывает неизотермическое взаимодействие без механической активации. Уравнение теплового баланса образца из предварительно активированного порошка, не изменяющего свои размеры и структуру и реагирующего с окружающим активным газом без фильтрационных затруднений, имеет следующий вид:

$$[(m_{10}c_1\rho_1 + (1-m_{10})c_2\rho_2)]\frac{dT}{dt} = (1-m_{10})\rho_2 Q \frac{d\alpha}{dt} - a_6(1-m_{10})\frac{d\varphi}{dt} - \chi \frac{S_2}{V_2}(T - T_0). \quad (28)$$

Здесь m_{10} , S_2 , V_2 — пористость образца, площадь его поверхности и объем; T_0 — температура окружающей среды. В уравнениях динамики избыточной энергии (14), (18) необходимо опустить источники члены (первые слагаемые в правых частях уравнений). Начальные условия к такой модели:

$$t = 0: \quad T = T_0, \quad r = r_0, \quad p = p_0,$$

$$\alpha = \alpha_0, \quad \varphi_s = \varphi_{s,0}, \quad \varphi_{pr} = \varphi_{pr,0}, \quad \Sigma = \Sigma_0. \quad (29)$$

Здесь r_0 — средний размер частиц после измельчения; p_0 — давление реагирующего газа в порах образца; α_0 — глубина превращения после первого этапа (механообработки); $\varphi_{s,0}$, $\varphi_{pr,0}$ — избыточные энергии, запасенные в реагенте и продукте на первом этапе; Σ_0 — относительная поверхность после измельчения. Если глубина превращения после активации пренебрежимо мала ($\alpha_0 = 0$), то $\varphi_{pr,0} = 0$. В случае, когда $j = 0$, т. е. в ходе химической реакции избыточная энергия полностью релаксирует, из модели исключается уравнение (18).

Преимуществом двухэтапного синтеза и привлекательностью соответствующей модели является относительная простота выявления роли двух факторов ускорения химического превращения при механической обработке порошка (увеличения площади поверхности реакции и активации реагента). Следует иметь в виду, что в экспериментальной практике необходимо строго фиксировать интервал времени между окончанием первого и началом второго

этапов, так как в это время происходит нормализация структуры (отжиг). Величина этого интервала является дополнительным варьируемым параметром для определения роли основных факторов.

В безразмерных переменных уравнение теплового баланса реакционной смеси, описывающее второй этап (28), приобретает следующий вид:

$$\text{TdK} \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha\mu} \right) - \lambda \frac{d}{d\tau} \left[\left(\frac{1 + b\alpha}{1 - \alpha\mu} \right) \psi \right] - \nu\theta. \quad (30)$$

Наряду с саморазогревом образца будем рассматривать также нагрев образца постоянным тепловым потоком q . В этом случае последний член в правой части (28) будет иметь вид qS_2/V_2 , а в уравнении (30) — $\nu = qS_2/V_2k(T_0)Q\rho_s$. Условия нагрева

$$\nu = \begin{cases} 0, & \tau < \tau_s, \\ \text{const}, & \tau \geq \tau_s, \end{cases} \quad (31)$$

τ_s — время выдержки смеси при температуре окружающей среды.

Для получения аналитических оценок сделаем ряд упрощений: $\text{Ar} \ll 1$, $\psi_{pr,0} \approx 0$, $\lambda \ll 1$, $b\alpha \ll 1$, $\alpha\mu \ll 1$, $\pi = 1$, $f(\alpha) = 1$. Тогда система уравнений (27) принимает следующий вид:

$$\text{TdK} \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{d\alpha}{d\tau} - \lambda \frac{d\psi}{d\tau} - \nu\theta,$$

$$\psi = (1 - \alpha)\psi_s + \alpha\psi_{pr},$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \exp(\theta + \psi)\Sigma, \quad (32)$$

$$\frac{d\psi_s}{d\tau} = -\mu_s\psi_s \exp(\theta\sigma + \eta\psi_s),$$

$$\frac{d\psi_{pr}}{d\tau} = \frac{j\psi_s - \psi_{pr}}{\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau} - \mu_{pr}\psi_{pr} \exp(\theta\sigma_{pr} + \nu\psi_{pr}).$$

При моделировании синтеза необходимо знать параметры порошковой смеси после активации, основными из которых являются запасенная избыточная энергия, глубина превращения и удельная поверхность. Для этого следует использовать методы анализа активированного вещества [8]. Теоретические оценки избыточной энергии и удельной поверхности в

приближении $\alpha_0 \approx 0$ можно получить следующим образом. Полагаем, что на стадии измельчения скорость образования дефектов (скорость накопления избыточной энергии) в измельчаемом материале за счет работы мельницы существенно превышает скорость их релаксации (именно в этом состоит смысл механической активации). Тогда с учетом ранее введенных упрощений, пренебрегая релаксационным членом в уравнении динамики избыточной энергии в реагенте, получаем искомые величины к моменту завершения первого этапа:

$$\psi_{s,0} \approx \gamma\tau_0, \quad (33)$$

$$\Sigma \approx Y(\tau_0)^{-1} = \frac{r_{\min}/r_0 - 1 + \exp(\tau_0/\Omega_2)}{(r_{\min}/r_0) \exp(\tau_0/\Omega_2)},$$

где τ_0 — время измельчения.

Релаксация в изотермических условиях

Уравнение релаксации избыточной энергии в реагенте:

$$\frac{d\psi_s}{d\tau} = -\mu_s \psi_s \exp(\eta\psi_s). \quad (34)$$

Разлагая $\exp(\eta\psi_s) \approx 1 + \eta\psi_s$ и подставляя результат в (34), запишем

$$\frac{d\psi_s}{\psi_s(1 + \eta\psi_s)} \approx -\mu_s d\tau. \quad (35)$$

После интегрирования (35) получаем

$$\psi_s \approx \frac{\psi_{s,0} \exp(-\mu_s \tau)}{1 + \eta\psi_{s,0}[1 - \exp(-\mu_s \tau)]}. \quad (36)$$

Соотношение для описания релаксации избыточной энергии можно получить также другим путем. Интегрируя (34), имеем

$$\ln\left(\frac{\psi_s}{\psi_{s,0}}\right) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i \cdot i!} (\psi_s^i - \psi_{s,0}^i) \eta^i = -\mu_s \tau. \quad (37)$$

Пренебрегая в правой части (37) членами с $i > 1$, получаем

$$\ln\left(\frac{\psi_s}{\psi_{s,0}}\right) + (\psi_{s,0} - \psi_s)\eta \approx -\mu_s \tau. \quad (38)$$

Из (38) следует

$$\exp(\eta\psi_s) = (\psi_s/\psi_{s,0}) \exp(\psi_{s,0}\eta) \exp(\mu_s \tau).$$

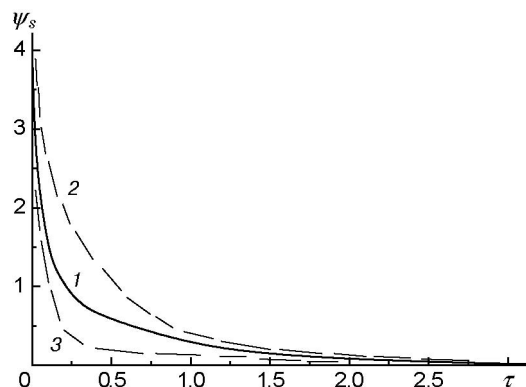


Рис. 1. Динамика изменения избыточной энергии в реагенте в изотермических условиях при $\mu = 1$, $\sigma = 0.1$, $\theta = 0$:

1 — численный расчет, 2 — аналитический расчет по формуле (36), 3 — по формуле (39)

Подставляя это соотношение в (34), запишем

$$\frac{d\psi_s}{\psi_s^2} \approx -\mu_s \frac{\exp(\psi_{s,0}\eta)}{\psi_{s,0}} \exp(\mu_s \tau) d\tau.$$

Интегрируя это уравнение, приходим к зависимости

$$\psi_s \approx \frac{\psi_{s,0}}{1 + \exp(\eta\psi_{s,0})[\exp(\mu_s \tau) - 1]}. \quad (39)$$

Сопоставление формул (36), (39) с расчетами (рис. 1) показывает, что выражение (36) дает нижнюю, а (39) — верхнюю оценку динамики релаксации избыточной энергии в реагенте.

Приведем также более простое выражение для динамики релаксации, пригодное в случае слабой релаксации ($\psi_{s,0} \approx \psi_s$):

$$\psi_s \approx \psi_{s,0} \exp(-\mu_s \tau). \quad (40)$$

Условия теплового взрыва

Реагирование в неизотермических условиях может проходить во взрывном режиме. Взрывной режим наиболее выгоден, так как в нем максимально используются собственные энергетические возможности системы. Определим критические условия, разделяющие взрывные и невзрывные режимы.

Будем рассматривать нормальные режимы воспламенения смеси. В таких режимах до момента воспламенения глубиной химического превращения в смеси можно пренебречь ($\alpha \ll 1$) [9]. Также будем полагать, что на этом

этапе релаксация избыточной энергии происходит только путем химического превращения. Это допущение основано на более медленной по сравнению со скоростью химической реакции скорости нормализации структуры активированного реагента. В этом случае для избыточных энергий имеем соотношения

$$\psi_s = \psi_{s,0}, \quad \psi_{pr} = j\psi_{s,0}, \quad \psi = \psi_{s,0}[1 - (1 - j)\alpha]. \quad (41)$$

Самовоспламенение. С введенными ранее допущениями уравнение теплового баланса запишем следующим образом:

$$\text{TdK} \frac{d\theta}{d\tau} = [1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}] \times \Sigma \exp(\psi_{s,0}) \exp(\theta) - \frac{\theta}{\text{Se}}. \quad (42)$$

Соотношения для критических условий принимают вид

$$[1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}] \Sigma \exp(\psi_{s,0}) \exp(\theta^*) = \frac{\theta^*}{\text{Se}^*},$$

$$[1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}] \Sigma \exp(\psi_{s,0}) \exp(\theta^*) = \frac{1}{\text{Se}^*},$$

где θ^* — температура воспламенения, Se^* — критическое число Семенова. Решение системы определяет предвзрывной разогрев и критическое число Семенова:

$$\theta^* = 1, \quad \text{Se}^* = \frac{1}{\exp[1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}]} \times \frac{1}{\Sigma \exp(\psi_{s,0})}. \quad (43)$$

Для определения периода индукции τ^* поделим правую и левую части (42) на $\exp(\theta)$ и проинтегрируем. В результате

$$\text{TdK} \int_1^\infty \frac{d\theta}{\exp \theta} = \int_0^{\tau^*} \left\{ [1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}] \times \Sigma \exp \psi_{s,0} - \frac{\theta}{\exp(\theta)\text{Se}} \right\} d\tau. \quad (44)$$

Вблизи критических условий воспламенения в период индукции выполняется приближенное равенство

$$[1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}] \Sigma \exp(\psi_{s,0}) - \frac{\theta}{\exp(\theta)\text{Se}} \approx$$

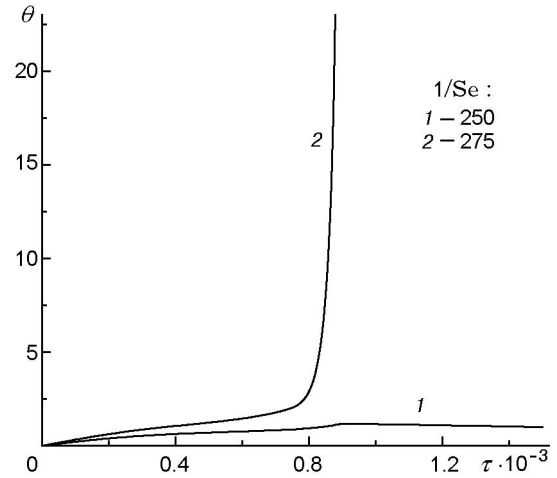


Рис. 2. Термограммы синтеза предварительно механоактивированной смеси при $\text{Td} = 0.01$, $\text{Ar} = 0.02$, $\eta = 0.5$, $\mu = 1$, $\sigma = 0.1$, $\Sigma = 10$, $j = 0$, $\psi_{s,0} = 4$ и различных значениях $1/\text{Se}$

$$\approx [1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}] \Sigma \exp(\psi_{s,0}) - \frac{1}{e\text{Se}},$$

используя которое из (44) получаем

$$\tau^* \approx \frac{\text{TdK}}{e[1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}] \exp(\psi_{s,0} + 1) - 1/\text{Se}}, \quad (45)$$

где e — основание натуральных логарифмов.

Сопоставление полученных аналитических оценок с численными расчетами (рис. 2–4) показывает их удовлетворительное соответствие.

Воспламенение в условиях внешнего нагрева. Уравнение теплового баланса в рассматриваемом случае имеет вид

$$\text{TdK} \frac{d\theta}{d\tau} = [1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}] \times \Sigma \exp(\psi_{s,0}) \exp(\theta) + \nu. \quad (46)$$

Его решение —

$$\theta = \ln \left\{ \frac{\nu \exp(\nu\tau/\text{TdK})}{\nu + [1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}] \Sigma \exp(\psi_{s,0})} \times \frac{1}{1 - \exp(\nu\tau/\text{TdK})} \right\}. \quad (47)$$

Для глубины химического превращения можно записать

$$\alpha = \frac{\text{TdK}\theta(\tau) - \nu\tau}{1 + (1 - j)\lambda\psi_{s,0}}. \quad (48)$$

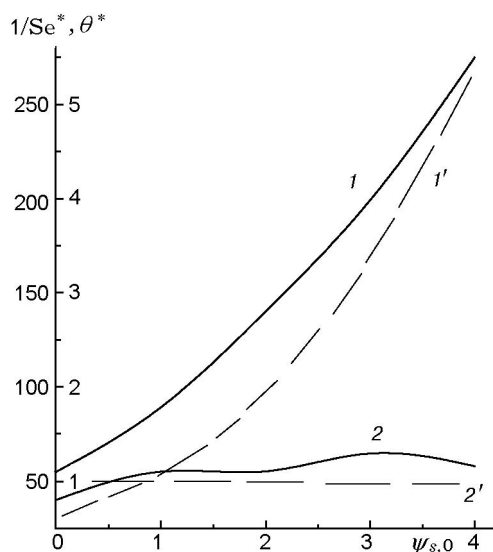


Рис. 3. Зависимости критического значения теплоотвода (кривые 1, 1') и температуры воспламенения (2, 2') от начальной избыточной энергии в реагенте:

1, 2 — численный расчет; 1', 2' — аналитический расчет по (43); параметры соответствуют приведенным в подписи к рис. 2

Полагая в (48) $\alpha = 1$, находим полное время реакции при наличии внешнего источника нагрева:

$$\tau_{\max} = \frac{TdK}{\nu} \ln \left\{ 1 + \frac{\nu}{1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}} \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{\Sigma \exp(\psi_{s,0})} \left[1 - \exp \left(- \frac{1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}}{TdK} \right) \right] \right\}. \quad (49)$$

Так как $TdK \ll 1$, формулу (49) можно переписать в более простом виде:

$$\tau_{\max} \approx \frac{TdK}{\nu} \ln \left\{ 1 + \frac{\nu}{1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}} \times \right. \\ \left. \times \frac{1}{\Sigma \exp(\psi_{s,0})} \right\}. \quad (50)$$

Из (48) с учетом (49) или (50) находим максимальную температуру разогрева

$$\theta_{\max} = \frac{[1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}] + \nu\tau_{\max}}{TdK}. \quad (51)$$

Определим параметры нагрева. Это можно сделать с учетом конечности числа Ar . Обозначим через τ_0^* время прогрева. При $\tau < \tau_0^*$ нагрев смеси происходит в основном за счет

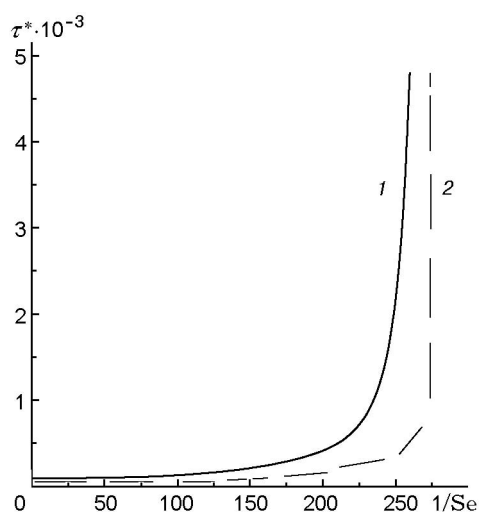


Рис. 4. Зависимость периода индукции от величины теплоотвода при $\psi_{s,0} = 4$:

1 — численный расчет, 2 — аналитический расчет по (45); параметры соответствуют приведенным в подписи к рис. 2

внешнего источника энергии, в этом случае справедливо приближенное соотношение

$$TdK \frac{d\theta}{d\tau} \approx \nu. \quad (52)$$

Из условия равенства теплосумм от внешнего и внутренних источников

$$[1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}] \Sigma \exp \left(\frac{\theta_0^* + \psi_{s,0}}{1 + Ar\theta_0^*} \right) = \nu,$$

определяем температуру прогрева

$$\theta_0^* = \frac{\Xi - \psi_{s,0}}{1 - Ar\Xi}, \quad (53)$$

где $\Xi = \nu / \{ \Sigma [1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}] \}$. В случае $Ar\Xi \ll 1$ для оценки θ_0^* можно использовать упрощенную формулу

$$\theta_0^* \approx \ln \left[\frac{\nu}{(1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}) \Sigma} \right] - \psi_{s,0}.$$

Интегрируя (52), находим время прогрева

$$\tau_0^* = \frac{TdK\theta_0^*}{\nu}. \quad (54)$$

Так как основное время синтеза вблизи критических условий приходится на период индукции, т. е. $\tau^* \approx \tau_{\max}$, то оценку температуры воспламенения θ^* получим из решения линейного уравнения (48) при $\tau^* = \tau_{\max}$, $\alpha = 0$:

$$\theta^* = \nu \tau_{\max}. \quad (55)$$

Соотношения (50), (51), (54) и (55) определяют все искомые величины. Сопоставление аналитических оценок с численными расчетами представлено на рис. 5, 6.

Синтез в неизотермических условиях

Над пределом воспламенения, т. е. при выполнении условий реализации теплового взрыва, динамику температуры и глубины превращения можно оценить в адиабатическом приближении. Полагая в (32) $\nu = 0$ и используя следующее из (41) соотношение $d\psi/d\tau = (j-1)\psi_{s,0}d\alpha/d\tau$, приходим к уравнению

$$\text{Td}K \frac{d\theta}{d\tau} = [1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}] \Sigma \exp(\psi_{s,0}) \exp(\theta K_1),$$

$$K_1 = 1 - \frac{(1-j)\text{Td}K\psi_{s,0}}{1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}}.$$

Его решение вида

$$\theta = \frac{1}{K_1} \ln \left\{ \frac{\text{Td}K}{\text{Td}K - [1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}]} \times \frac{1}{\Sigma K_1 \exp(\psi_{s,0}) \tau} \right\} \quad (56)$$

определяет зависимость температуры от времени. Так как $\text{Td}K\theta = \alpha[1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}]$, то зависимость глубины химического превращения от времени выражается следующим образом:

$$\alpha = \frac{\text{Td}K}{K_1[1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}]} \times \ln \left\{ \frac{\text{Td}K}{\text{Td}K - [1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}] \Sigma K_1 \exp(\psi_{s,0}) \tau} \right\}. \quad (57)$$

Положив $\alpha = 1$, из (57) находим время адиабатического разогрева

$$\tau_{ad} = \frac{\text{Td}K \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}}{\text{Td}K} + \psi_{s,0} \right] \right\}}{[1 + (1-j)\lambda\psi_{s,0}] \Sigma K_1 \exp(\psi_{s,0})}. \quad (58)$$

Формула (58) — предел выражения (50) при $\nu \rightarrow 0$.

На рис. 7, 8 представлены термограммы синтеза предварительно механоактивированной смеси и изменение глубины ее превращения при различных начальных значениях

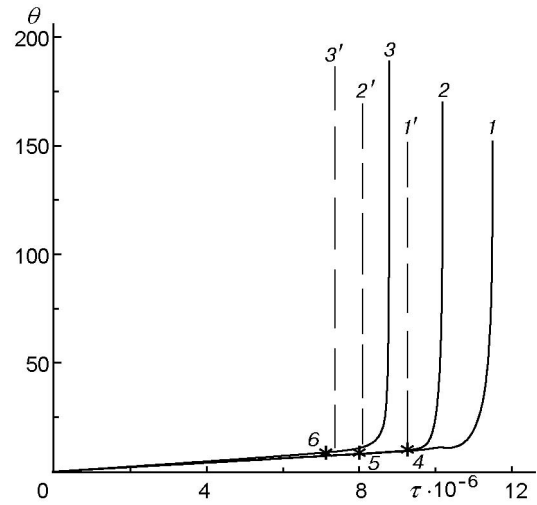


Рис. 5. Термограммы теплового взрыва предварительно механоактивированной смеси при $\text{Td} = 0.01$, $\text{Ar} = 0.02$, $K = 1$, $\mu_s = \mu_{pr} = 1$, $\eta = 0.5$, $\sigma = 0.1$, $\lambda = 0.1$, $j = 0$, $\Sigma = 10$, $\nu = 10^4$ и различных значениях запасенной избыточной энергии:

$\psi_{s,0}$: 1, 1' — 0, 2, 2' — 2, 3, 3' — 4; 1-3 — численный расчет, 1'-3' — аналитический расчет; * — аналитически определенные параметры прогрева при различных значениях $\psi_{s,0}$: 4 — 0, 5 — 2, 6 — 4

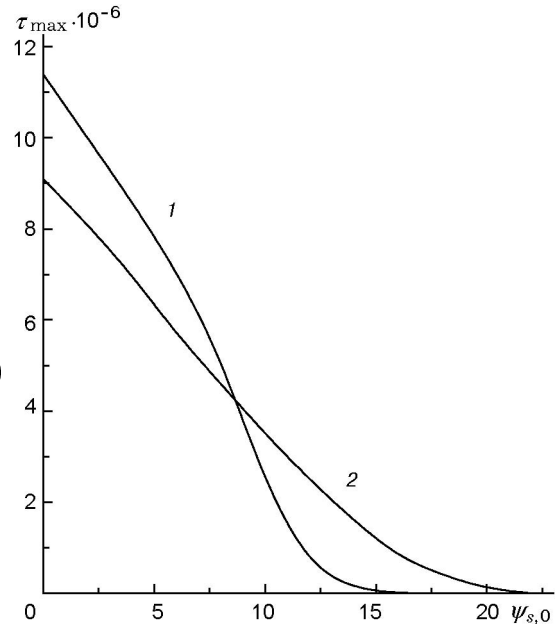


Рис. 6. Зависимость времени синтеза нагреваемой внешним источником реакционной смеси от исходной избыточной энергии в реагенте:

1 — численный расчет, 2 — аналитический расчет; параметры соответствуют приведенным в подписи к рис. 5

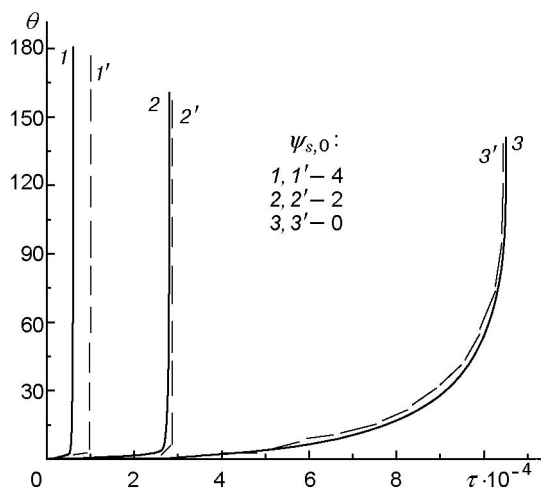


Рис. 7. Термограмма синтеза предварительно механоактивированной смеси в адиабатическом приближении при $Td = 0.01$, $Ar = 0.02$, $K = 1$, $\mu_s = \mu_{pr} = 1$, $\eta = 0.5$, $\sigma = 0.1$, $\lambda = 0.1$, $j = 0$, $\Sigma = 10$ и различных значениях запасенной избыточной энергии:

1-3 — численный расчет, 1'-3' — аналитический расчет

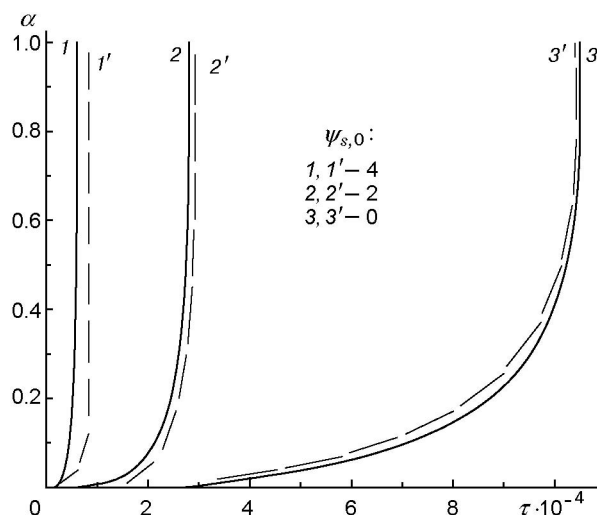


Рис. 8. Зависимость глубины превращения в предварительно механоактивированной смеси от времени при различных значениях запасенной избыточной энергии $\psi_{s,0}$:

1-3 — численный расчет, 1'-3' — аналитический расчет; параметры соответствуют приведенным в подписи к рис. 7

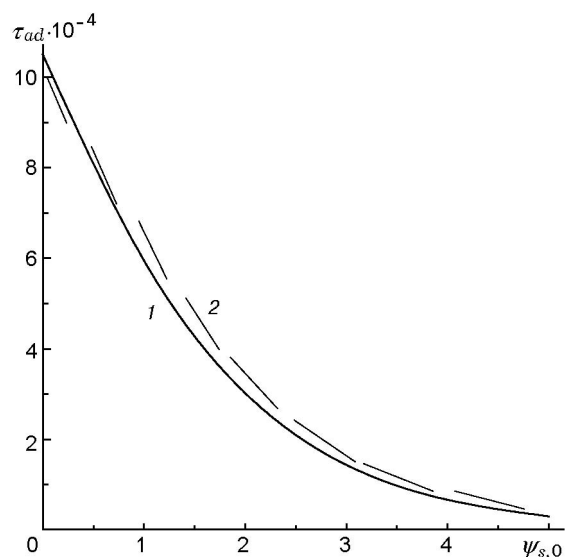


Рис. 9. Зависимость времени адиабатического разогрева предварительно механоактивированной смеси от запасенной избыточной энергии:

1 — численный расчет, 2 — аналитический расчет; параметры соответствуют приведенным в подписи к рис. 7

избыточной энергии в реагенте. С ростом запасенной на этапе мехактивации избыточной энергии увеличиваются максимальная температура разогрева и скорость синтеза на втором этапе при уменьшении времени синтеза (рис. 9). Численные расчеты удовлетворительно согласуются с аналитическими оценками.

ВЫВОДЫ

1. Построена математическая модель механосинтеза в системе «твердый реагент — активный газ» в макроскопическом приближении. Проведен анализ модели, и описаны имеющие самостоятельное значение две упрощенные модели, полученные из общей, которые можно изучать аналитическими методами.

2. Подробно исследован случай стадийного синтеза, когда химическое превращение происходит в предварительно механоактивированной системе.

3. Получены аналитические формулы для оценки характеристик синтеза на различных этапах; точность формул проверена численными расчетами.

4. Аналитические соотношения являются основой для анализа экспериментальных исследований и решения обратных задач: определе-

ние эффективных кинетических параметров из опытных данных.

Авторы благодарят В. В. Болдырева за ценные советы и поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусев А. И., Ремпель А. А.** Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001.
2. **Бутягин Ю. П.** Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 12. С. 1031–1043.
3. **Бивер М. Б.** О термодинамике и кинетике возврата // Ползучесть и возврат. М.: Гос. изд-во лит. по черной и цв. металлургии, 1961. С. 21–61.
4. **Ходаков Г. С.** Физика измельчения. М.: Наука, 1972.
5. **Смоляков В. К., Лапшин О. В., Максимов Ю. М.** Неизотермическое взаимодействие порошков с активной газовой средой при измельчении // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 6. С. 56–68.
6. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 2000. Т. 372, № 1. С. 40–42.
7. **Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В.** Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2000. № 6. С. 61–67.
8. **Болдырев В. В.** Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983.
9. **Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г.** Теория теплового взрыва: от Н. Н. Семенова до наших дней // Хим. физика. 1996. Т. 15, № 6. С. 3–44.

Поступила в редакцию 7/VII 2004 г.