

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

В. К. Смоляков, О. В. Лапшин

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
victor@dsm.tsc.ru, vsmol52@mail.ru

Построена и исследована математическая модель теплового взрыва в механоактивированной гетерогенной системе. Модель включает уравнения теплового баланса, химического превращения, динамики избыточной энергии в конденсированных веществах. Проведен анализ модели аналитическими методами. Получены соотношения, определяющие характеристики теплового взрыва. Точность аналитических оценок проверена численным моделированием.

Ключевые слова: механоактивированная система, математическая модель, тепловой взрыв.

1. ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Предварительная механическая обработка реакционной смеси в энергонапряженной мельнице дает дополнительные возможности для реализации химического синтеза в гетерогенных системах. В рамках макроскопического подхода к описанию механохимических превращений [1, 2] активация системы после механической обработки определяется двумя факторами.

Первый фактор — структурный — обусловлен измельчением веществ и образованием межфазной поверхности, необходимой для осуществления химического взаимодействия. Образование межфазной поверхности происходит путем «намазывания» одного из реагентов на другой в местах их фрикционного контакта. В ходе механического воздействия такие слоистые образования («микрокомпози́ты») непрерывно измельчаются и из них формируются новые, с более сложной внутренней структурой, в которой со временем появляются продукты реакции [3, 4]. Этот процесс наблюдается для всех типов реологических свойств веществ, включая оба хрупких компонента [4]. Развитие этого процесса уменьшает размер отдельных слоев реагирующих веществ — масштаб гетерогенности, определяющий характерное время массопереноса реагентов друг к другу. В предельном случае масштаб гетерогенности может стать настолько малым, что наиболее медленная (лимитирующая) стадия химического превращения перейдет от массопереноса к собственно химической реакции.

Второй фактор — кинетический — определен «накачкой» в реагирующие вещества до-

полнительной (избыточной) энергии, которая накапливается в образующихся структурных дефектах. Под структурными дефектами, как и в [5, 6], будем понимать различные структурные изменения: остаточные деформационные напряжения, увеличение межкристаллитных поверхностей, точечные и протяженные дефекты, аморфные области и другие изменения, которые отличают механоактивированную систему от исходной. Избыточная энергия эффективно уменьшает активационный барьер химического превращения. О величине избыточной энергии в экспериментальной практике можно судить по уширению пиков рентгеновской дифракции и калориметрическим измерениям.

Действие этих факторов, а также повышение температуры за счет химического превращения и диссипации избыточной энергии определяет ускорение химического взаимодействия. Какой из этих факторов оказывает наиболее сильное влияние на скорость химического превращения, зависит от физико-химических характеристик веществ и параметров механообработки. Использование предварительной механообработки позволяет расширить номенклатуру веществ, которые можно синтезировать в режиме теплового взрыва. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей теплового взрыва в механоактивированных системах.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Макроскопическое описание синтеза в общем случае должно включать уравнение химической реакции, учитывающее кинетический,

структурный и температурный факторы, и уравнения, описывающие динамику избыточной энергии в веществах и температуру образца.

2.1. Уравнение химического превращения

Будем рассматривать образец, сформованный из смеси механокомпозигов, состоящих из реагирующих компонентов А, В, образующих в необратимой одностадийной реакции продукт F. Скорость образования продукта F из смеси двух реагентов А + В представим в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)F(S), \quad (1)$$

где α — глубина превращения (массовая доля продукта по отношению к массе реакционной смеси и продукта); t — время; T — температура; $k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 , E — константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции; R — газовая постоянная; $f(\alpha)$ — кинетический закон реакции; $F(S)$ — безразмерная функция, характеризующая изменение межфазной реакционной поверхности. Влияние избыточной энергии, запасенной в структурных дефектах реагентов, на энергию активации химической реакции выразим следующим образом:

$$E = E_0 - \varphi_E, \quad (2)$$

где E_0 — энергия активации химической реакции в отсутствие структурных дефектов; φ_E — доля избыточной энергии, влияющая на энергию активации химической реакции. Избыточная энергия единицы объема порошковой смеси φ равна сумме избыточных энергий в реагентах и продукте φ_F , умноженных на их объемные доли v_A , v_B , v_F :

$$\varphi = v_A\varphi_A + v_B\varphi_B + v_F\varphi_F. \quad (3)$$

Не умаляя общности дальнейшего анализа, для упрощения выкладок примем равенство всех плотностей конденсированных веществ. В таком приближении массовые концентрации веществ равны объемным. Тогда имеем [1]

$$v_A = (c_0 - \alpha c_*), \quad (4)$$

$$v_B = (1 - c_0) - \alpha(1 - c_*), \quad v_F = \alpha,$$

где c_0 , c_* — концентрация реагента А в исходной смеси и продукте стехиометрического состава.

В свою очередь, будем считать вероятность образования реакционной межфазной поверхности в ходе механообработки пропорциональной произведению удельных объемов реагентов.

Поэтому функцию $F(S)$ представим следующим образом [1]:

$$F(S) \approx SK_{AB}v_Av_B = SK_{AB}(c_0 - \alpha_0c_*)[(1 - c_0) - \alpha_0(1 - c_*)], \quad (5)$$

где $S = 1 - \exp(-k_s W t_{ma}/V_k)$ — функция, характеризующая изменение поверхности реакционной смеси вследствие измельчения компонентов за время механообработки t_{ma} ; K_{AB} , k_s — коэффициенты; W — мощность мельницы; V_k — объем смеси; α_0 — глубина химического превращения в момент времени t_{ma} . Коэффициент K_{AB} , характеризующий реологические свойства микрокомпозигов, можно определить из сравнительно простых экспериментов [7]. Экспериментальные доказательства экспоненциальной зависимости удельной поверхности от времени измельчения приведены в [8].

В экспериментальной практике избыточную энергию, запасенную в структурных дефектах, можно определить в калориметре или оценить по уширению пиков рентгеновской дифракции [9], считая относительное уширение пропорциональным избыточной энергии.

Таким образом, если относительное уширение равно Δh_i , то $\varphi_i = K_i \Delta h_i$ (K_i — коэффициенты, $i = A, B, F$). При макроскопическом описании химического превращения в качестве величины φ_E выберем среднemasсовую сумму избыточных энергий реагентов при образовании продукта:

$$\varphi_E = a_E[\varphi_{Ac_*} + \varphi_B(1 - c_*)], \quad (6)$$

где a_E — коэффициент.

Для решения уравнения (1), т. е. для определения скорости механохимического синтеза, необходимо найти избыточные энергии в конденсированных веществах, температуру и площадь реакционной поверхности как функции физико-химических параметров и времени.

2.2. Уравнения динамики избыточной энергии

В ходе механообработки протекают параллельно два процесса: возникновение структурных несовершенств (а с ними и «накачка» дополнительной энергии) и их релаксация

(уменьшение избыточной энергии). После механообработки происходит только уменьшение избыточной энергии вследствие нормализации структуры веществ. В общем случае на этапе механообработки образуется некоторое количество продукта α_0 , которое тоже обладает избыточной энергией.

Структурные несовершенства при механоактивации чрезвычайно разнообразны, что затрудняет выбор кинетики возврата. В дальнейшем анализе будем полагать, что релаксацию структурных несовершенств можно описать одним эффективным кинетическим соотношением вида [10] $dg/dt = -gL_0 \exp[-(U_L - ag)/RT]$, где g — структурное несовершенство; L_0 , U_L — предэкспонент и энергия активации; a — коэффициент. Поэтому изменение избыточной энергии в реагентах после обработки представим в виде

$$\frac{d\varphi_A}{dt} = -\varphi_A m_A \exp\left(-\frac{U_A - a_A \varphi_A}{RT}\right), \quad (7)$$

$$\frac{d\varphi_B}{dt} = -\varphi_B m_B \exp\left(-\frac{U_B - a_B \varphi_B}{RT}\right).$$

Динамика избыточной энергии в продукте определяется ее изменением в результате релаксации той части продукта, которая образовалась на этапе механообработки, и переходом части избыточной энергии из реагентов в продукт при химической реакции, т. е. в случае, когда продукт наследует структурные несовершенства (а вместе с ними избыточную энергию) от реагентов. В дальнейшем будем считать, что продукт не наследует избыточную энергию реагентов в ходе синтеза. Динамика изменения избыточной энергии в продукте в этом случае описывается уравнением [1]

$$\frac{d\varphi_F}{dt} = -\varphi_F m_F \exp\left(-\frac{U_F - a_F \varphi_F}{RT}\right) - \frac{1}{\alpha} \varphi_F \frac{d\alpha}{dt}. \quad (8)$$

В (7), (8) m_i , U_i , a_i ($i = A, B, F$) — предэкспонент, энергия активации и коэффициент.

Изменение избыточной энергии в системе приводит к диссипативному тепловыделению, обусловленному релаксацией структурных дефектов. Скорость тепловыделения в результате изменения φ равна

$$I = -a_\varphi V_0 \frac{d\varphi}{dt}, \quad (9)$$

где a_φ — коэффициент. Будем полагать, что величина запасенной на этапе механообработки избыточной энергии в компонентах смеси и продукте (без учета ее релаксации) прямо пропорциональна времени этого процесса и определяется следующими выражениями [1]:

$$\varphi_{A0} = \frac{a_{IA} W}{V_k} t_{ma}, \quad \varphi_{B0} = \frac{a_{IB} W}{V_k} t_{ma},$$

$$\varphi_{F0} = \frac{a_{IF} W}{V_k} t_{ma} - \int_0^{t_{ma}} \left(\varphi_F \frac{d\alpha}{dt} \right) dt,$$

где a_{IA} , a_{IB} , a_{IF} — коэффициенты. Монотонные, близкие к линейной зависимости величины интегральной ширины линий рентгеновской дифракции от времени механообработки установлены после активации системы титан — азот [11] и систем Si—C, W—B [12]. Этот результат отражает известное положение о том, что избыточная энергия пропорциональна концентрации ее носителей [5, 6]. В случае длительной высокоэнергетической механообработки возможна немонотонная зависимость, связанная со сбросом запасаемой энергии в реагентах в результате полиморфных превращений или с образованием значительного количества конечного продукта [13]. В последнем случае действует канал релаксации структурных дефектов, связанный с химическим превращением. Действие первого фактора в работе не рассматривается, а второй фактор, наряду с возможным отжигом дефектов, учитывается путем уменьшения объемных долей реагентов в соответствии с соотношениями (4). Следует отметить также, что для рассматриваемой задачи связь между начальными значениями избыточной энергии и длительностью механообработки не имеет принципиального значения, так как указанные соотношения относятся только к заданию начальных условий, которые считаются известными.

2.3. Уравнение теплового баланса

В простейшем случае отсутствия распределения температуры в образце, что имеет место, когда время тепловой релаксации меньше характерных времен химического и диссипативного тепловыделения, тепловой баланс системы описывается уравнением

$$V_k c \rho \frac{dT}{dt} = V_k Q J + I - \chi S_w (T - T_w). \quad (10)$$

Здесь S_w — площадь сформованного из измельченной смеси образца, c — теплоемкость конденсированного вещества, Q — тепловой эффект реакции на единицу массы продукта, J — массовая скорость образования продукта в единице объема, T_w — температура окружающей среды, χ — коэффициент теплообмена образца с окружающей средой.

Уравнение (10) записано в традиционном для решения задач теплового взрыва квазигомогенном приближении. Считаем, что такое приближение оправданно, так как частицы, образующие образец (механокомпозиаты, представляющие перемешанные слои реагентов), мелкие и во время предвзрывного разогрева не плавятся. Поэтому нет эффекта «мерцания» зоны химических превращений и связанной с ним тепловой гетерогенности, наблюдающейся в высокопористых смесях с крупным легкоплавким реагентом [14].

Теплоемкость порошковой смеси

$$c = c_{mix}(1 - \alpha) + c_F \alpha, \quad (11)$$

где c_{mix} , c_F — теплоемкости смеси реагирующих порошков и продукта реакции.

Из уравнений баланса массы конденсированного вещества и продукта реакции

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad \frac{d}{dt}(\rho\alpha) = J$$

следует соотношение для массовой скорости образования продукта:

$$J = \rho \frac{d\alpha}{dt}. \quad (12)$$

Уравнение (10) по виду не отличается от рассматриваемого ранее в теории теплового взрыва уравнения теплового баланса с дополнительными источниками тепловыделения нехимической природы [15, 16]. Основная специфика рассматриваемого процесса определяется кинетикой реагирования.

2.4. Уравнение кинетики гетерогенной реакции

В гетерогенных системах лимитирующая стадия химического превращения зависит от масштаба гетерогенности — характерного размера частиц. Если масштаб гетерогенности превышает молекулярно-кинетический размер ($\approx 10^{-9}$ м), то наиболее медленная стадия химического превращения — диффузионный перенос реагентов к межфазной реакционной поверхности.

С уменьшением масштаба гетерогенности скорость химического превращения начинает контролироваться собственно химической реакцией. При диффузионном переносе типичный кинетический закон параболический: $f(\alpha) = 1/\alpha$. Константу скорости реакции в диффузионном приближении можно записать в виде $k(T) = D(T)/r_0^2 D(T) = D_0 \exp(-E_d/RT)$, D_0 , E_d — коэффициент, предэкспонент и энергия активации диффузии, r_0 — диффузионный масштаб (размер микрокомпозиата). Если скорость превращения лимитируется химической реакцией, то в (1) можно использовать кинетику первого порядка: $f(\alpha) = 1 - \alpha$.

2.5. Начальные условия

В начальный момент $t = 0$ образец помещается в среду с температурой T_w . Исходные параметры смеси:

$$T = T_0, \quad \alpha = \alpha_0, \quad \varphi_A = \varphi_{A0}, \quad (13)$$

$$\varphi_B = \varphi_{B0}, \quad \varphi_F = \varphi_{F0}, \quad S = \text{const.}$$

Входящие в (13) величины избыточной энергии компонентов, площадь поверхности смеси и количество образовавшегося на первом этапе продукта зависят от физико-химических свойств веществ, характеристик механоактиватора и времени обработки. Все указанные величины можно определить экспериментально, а также оценить по формулам [7].

Таким образом, записаны все уравнения, вспомогательные соотношения и начальные условия, образующие математическую модель механосинтеза в макроскопическом приближении.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

С целью сокращения числа параметров, выделения из них основных, удобства анализа и вычислений введем следующие безразмерные величины (в качестве масштабной температуры выбрана T_w^* — температура печи из интервала варьируемых температур):

$$\tau = tk_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT_w^*}\right) = tk(T_w^*),$$

$$\theta = \frac{E_0}{RT_w^{*2}}(T - T_w^*), \quad \theta_0 = \frac{E_0}{RT_w^{*2}}(T_0 - T_w^*),$$

$$\theta_w = \frac{E_0}{RT_w^{*2}}(T_w - T_w^*),$$

$$\psi = \frac{\varphi}{RT_w^*}, \quad \psi_i = \frac{\varphi_i}{RT_w^*}, \quad \psi_E = \frac{\varphi_E}{RT_w^*},$$

$$Se = \frac{\rho ck(T_w^*)V_k}{\chi S_w}, \quad \gamma = \frac{cRT_w^{*2}}{E_0 Q}, \quad \gamma_* = \frac{c\rho T_w^*}{E_0 a_\varphi},$$

$$\beta = \frac{RT_w^*}{E_0}, \quad \mu_i = \frac{m_i(T_w^*)}{k(T_w^*)}, \quad \varepsilon_i = \frac{U_i}{E_0}.$$

Математическая модель принимает вид:

$$\psi = \sum \psi_i v_i, \quad (14)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \exp\left(\frac{\theta + \psi_E}{1 + \beta\theta}\right) f(\alpha) F(S), \quad (15)$$

$$\frac{d\psi_i}{d\tau} = -\psi_i \mu_i \exp\left(\frac{\theta \varepsilon_i + a_i \psi_i}{1 + \beta\theta}\right), \quad i = A, B, \quad (16)$$

$$\frac{d\psi_F}{d\tau} = -\psi_F \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau} - \psi_F \mu_F \exp\left(\frac{\theta \varepsilon_F + a_F \psi_F}{1 + \beta\theta}\right), \quad (17)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\alpha}{d\tau} - \frac{1}{\gamma_*} \frac{d\psi}{d\tau} - \frac{\theta - \theta_w}{Se}, \quad (18)$$

$$\tau = 0: \quad \theta = \theta_0, \quad \alpha = \alpha_0, \quad \psi_A = \psi_{A0}, \quad (19)$$

$$\psi_B = \psi_{B0}, \quad \psi_F = \psi_{F0}, \quad S = \text{const.}$$

Кроме традиционных для макроскопической кинетики параметров β , γ [16, 17], математическая модель (14)–(19) содержит ряд новых. Коэффициент a_i , $i = A, B, F$, характеризует влияние избыточной энергии в веществе на энергию активации структурных превращений, его значение меняется от 1 (максимальное влияние запасенной энергии на энергию активации возврата к равновесной структуре), что дает верхнюю оценку скорости релаксации, до 0 — нижняя оценка скорости релаксации.

Параметр μ_i , $i = A, B, F$, отражает отношение скорости релаксации структуры к скорости химической реакции при масштабной температуре. Его величина может варьировать в широком диапазоне: $0 \leq \mu < 10^5$. Следует отметить, 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 $\mu < 1$.

Отношение энергии активации структурных превращений к энергии активации химической реакции характеризуется числом ε_i , $i = A, B, F$, которое может принимать значения от 0 до 10.

Параметр γ_* (аналог параметра γ) характеризует степень теплонакопления системы в результате релаксационных процессов. Его величина изменяется в диапазоне $0.1 \div 10^2$. Повышение температуры смеси под действием этого фактора обычно меньше, чем от тепла химической реакции.

Отношение скоростей химической реакции и теплоотвода из рассматриваемой системы во внешнюю среду характеризуется числом Семёнова Se .

Для корректного анализа процесса важно, чтобы введенные параметры можно было определить экспериментально. Это условие выполняется, и все параметры модели и константы определяются опытным путем [7].

3.1. Нормальные режимы воспламенения. Аналитические оценки

В случае, когда скорость релаксации структурных дефектов (уравнения (7), (8)) выше скорости нагрева образца (уравнение (10)), избыточная энергия быстро уменьшается и действие кинетического фактора становится несущественным. В этом случае в слабозкотермических системах теплового взрыва может не быть [18]. То же самое возможно, когда за промежутком времени между механоактивацией и организацией неизотермического взаимодействия происходит нормализация структуры. Полученные аналитические оценки сделаны для нормальных режимов, т. е. при относительно небольших предвзрывных разогревах и временах, в течение которых система не успевает существенно сбросить избыточную энергию.

Определим динамику теплового взрыва для нормальных режимов воспламенения. В таких режимах до момента взрыва глубиной химического превращения можно пренебречь ($\alpha \ll 1$, $f(\alpha) = 1$) [16, 19]. Также будем полагать, что релаксация избыточной энергии происходит только в результате химического превращения. Это допущение основано на более медленной по сравнению со скоростью химической реакции скорости нормализации структуры активированного реагента. Эксперимен-

тально это положение подтверждено для системы титан — азот [11].

В этом случае для избыточных энергий и реакционной поверхности выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} \psi_i &= \psi_{i0}, \quad (i = A, B); \quad \psi_F = 0; \quad \alpha_0 = 0; \\ \psi_E &= \text{const}; \quad \psi = \psi_0 = \Sigma \psi_{i0} v_i; \\ S &= 1 - \exp(-k_s W t_{\text{Ma}} / V_k), \\ F(S) &= SK_{\text{AB}} c_0 (1 - c_0) = \text{const}. \end{aligned} \quad (20)$$

Для нормальных режимов воспламенения $\beta = RT_0/E_0 \ll 1$, поэтому примем $\beta = 0$. Положим также, что температура печи равна выбранному масштабному значению, т. е. $T_w = T_w^*$ ($\theta_w = 0$).

Сделанные допущения позволяют записать

$$\begin{aligned} \psi_E &= a_E \psi_0, \\ \frac{d\psi}{d\tau} &= - \left[\psi_{A0} c_* + \psi_{B0} (1 - c_*) \right] \frac{d\alpha}{d\tau} = -\psi_0 \frac{d\alpha}{d\tau}. \end{aligned}$$

Тогда уравнение теплового баланса можно представить в виде

$$\frac{d\theta}{d\tau} = G \exp \theta - \frac{\theta}{\text{Se}}, \quad (21)$$

где $G = \left(\frac{1}{\gamma} + \frac{\psi_0}{\gamma_*} \right) SK_{\text{AB}} c_0 (1 - c_0) \exp(a_E \psi_0)$. Критические условия воспламенения определим согласно [17]:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = 0, \quad \frac{d}{d\theta} \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right) = 0. \quad (22)$$

Подставляя (21) в (22), в конечном итоге получаем

$$\theta_{cr}^* = 1, \quad \text{Se}_{cr} = \frac{1}{eG}, \quad (23)$$

где θ_{cr}^* — критическая температура воспламенения, Se_{cr} — критическое число Семенова.

Рассмотрим ситуацию, когда $\text{Se} > \text{Se}_{cr}$. В этом случае все время выполняется условие монотонности: $d\theta/d\tau > 0$. Тепловой взрыв реализуется всегда, но полезно знать температуру воспламенения смеси. К такому типу задач относится большая часть практически интересных случаев. В [19] на физическом уровне

строгости был предложен адиабатический метод определения температуры воспламенения, которая находилась по точке перегиба на температурной кривой из условия $d^2\theta/d\tau^2 = 0$. Используем данный метод применительно к тепловому взрыву. Дифференцируя (21) по времени, условие воспламенения можно записать в виде

$$G \exp \theta^* = 1/\text{Se},$$

где θ^* — температура воспламенения. Отсюда

$$\theta^* = -\ln(G\text{Se}). \quad (24)$$

Нетрудно заметить, что в (24) $\theta^* \rightarrow \theta_{cr}^*$ при $\text{Se} \rightarrow \text{Se}_{cr}$, при этом θ_{cr}^* определяется из (23). Если $\theta^* < 0$, то время воспламенения можно оценить из предположения, что при $\theta < \theta^*$ температура порошковой смеси изменяется в основном за счет ее нагрева внешним источником энергии. Тогда

$$\frac{d\theta}{d\tau} \approx -\frac{\theta}{\text{Se}}.$$

Интегрируя это уравнение в интервале температур от θ_0 до θ^* , для времени воспламенения τ^* получаем следующее приближенное равенство:

$$\tau^* \approx \text{Se} \ln \frac{\theta_0}{\theta^*}. \quad (25)$$

В случае адиабатического разогрева (при $\text{Se} \rightarrow \infty$) путем интегрирования (18) для максимальной температуры находим соотношение

$$\theta_m = \frac{1}{\gamma} + \frac{\psi_0}{\gamma_*}. \quad (26)$$

Интегрируя (21), для времени адиабатического разогрева запишем

$$\tau_m = \frac{1 - \exp(-\theta_m)}{G} \approx \frac{1}{G}. \quad (27)$$

Переход в модели к безразмерным переменным позволил сделать соответствующие приближения и получить аналитические оценки основных величин, характеризующих тепловой взрыв. Обратное преобразование может дать возможность оценить вклад каждого размерного параметра в определение этих величин. Например, найденная из (24) температура воспламенения θ^* примет следующий размерный вид:

$$T^* = T_w^* - \frac{RT_w^{*2}}{E_0} \ln \left\{ \frac{E_0}{RT_w^{*2}} \left[Q + \frac{a_\varphi K \Delta h_0}{\rho} \right] \right\} -$$

$$- \frac{a_E K \Delta h_0 T_w^*}{E_0} - \frac{RT_w^{*2}}{E_0} \ln \{ SK_{AB} c_0 (1 - c_0) \} -$$

$$- \frac{RT_w^{*2}}{E_0} \ln \frac{\rho c V_k (T_w^*) V_k}{\chi S_w^*}. \quad (28)$$

Согласно (25) для времени воспламенения можно записать

$$t^* = \frac{\rho c V_k}{\chi S_w^*} \ln \frac{T_0 - T_w^*}{T^* - T_w^*}. \quad (29)$$

В (28) второй и третий члены определяют влияние на температуру воспламенения запасенной в структурных дефектах избыточной энергии, четвертый член учитывает достигнутую на стадии предварительной механообработки величину межфазной поверхности в механокомпозитах. Формулы (28) и (29) также можно использовать при решении обратной задачи — определение эффективных кинетических параметров по известным экспериментальным значениям t^* , T^* .

3.2. Численный расчет

Задача решалась методом Эйлера с переменным по времени шагом [20]. В расчетах использовались следующие значения параметров: $c_0 = 0.5$, $S = 1$, $\alpha_0 = 0$, $\beta = 0.04$, $\gamma = 0.01$, $\gamma_* = 0.24$, $\mu_i = \mu_F = 0.12$, $\varepsilon_i = \varepsilon_F = 0.35$, $a_i = a_F = 1$, $a_E = 3$, типичные для интерметаллических систем. Кинетическая функция имеет вид $f(\alpha) = 1 - \alpha$.

На рис. 1 представлена динамика температуры, глубины химического превращения и избыточной энергии в порошковой смеси для околос критических параметров. В неактивированной системе синтез осуществляется под пределом воспламенения и доля превращенного вещества мала (кривая 1). В предварительно активированной системе реализуется тепловой взрыв (кривые 2 и 3). Это связано с увеличением запасенной избыточной энергии, снижающей энергию активации химической реакции. Уменьшение эффективной энергии активации химической реакции после механообработки отмечается во многих экспериментах, в частности, в опытах с системами Ti + N и Ni + 3Al [11, 21].

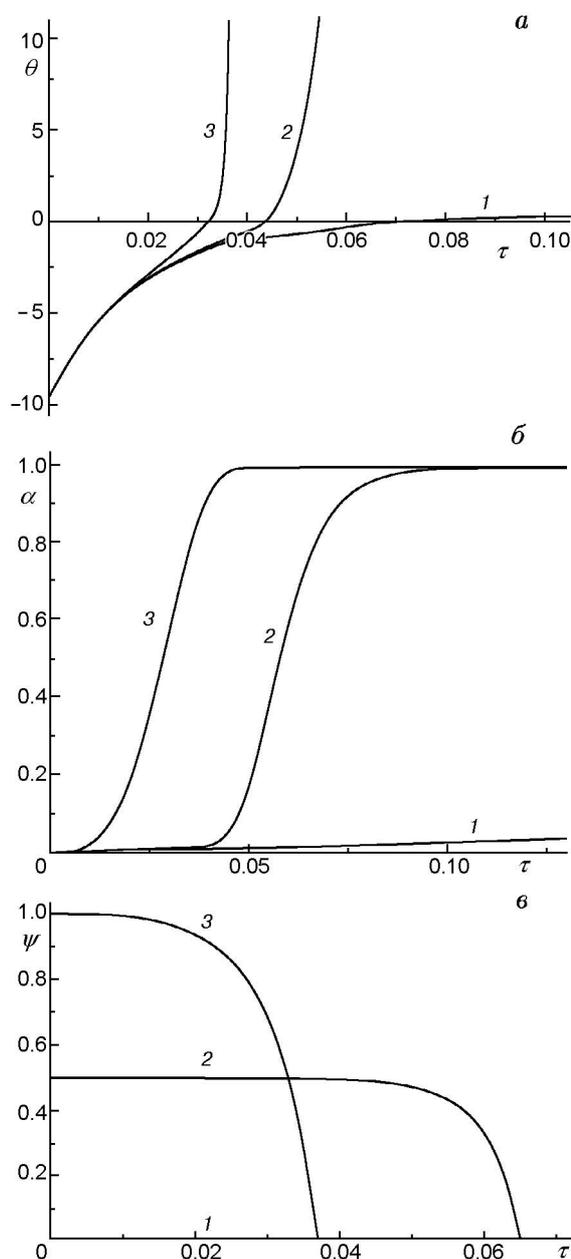


Рис. 1. Динамика температуры (а), глубины химического превращения (б), избыточной энергии (в) при различных значениях параметра ψ_0 :

1 — $\psi_0 = 0$, 2 — 0.5, 3 — 1; $Se = 0.017$, $\theta_w = 0$

Из рис. 1 следует, что с увеличением температуры в момент воспламенения смеси наблюдаются скачкообразный рост глубины химического превращения и быстрая релаксация избыточной энергии в компонентах, в основном из-за нормализации их структуры за счет химического превращения.

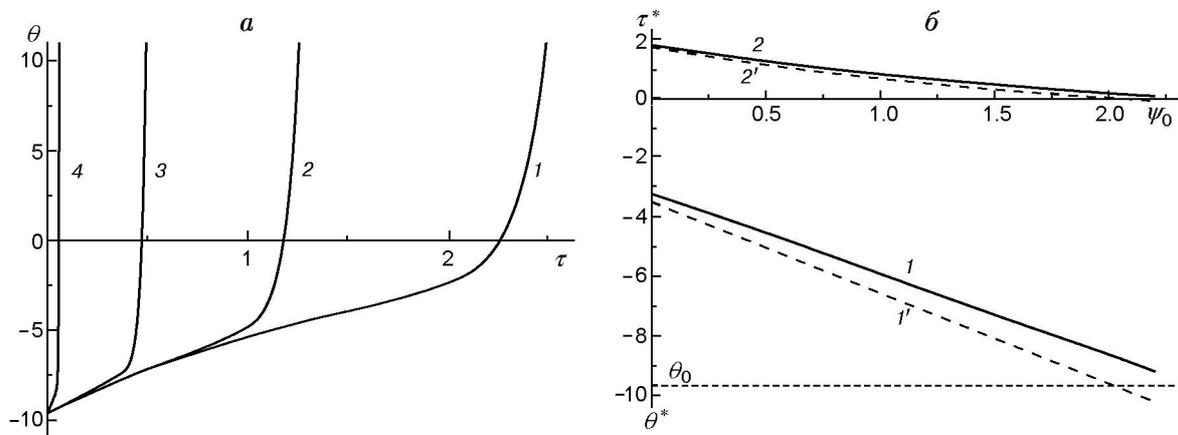


Рис. 2. Динамика температуры при различных значениях параметра ψ_0 (а). Зависимости температуры воспламенения (кривые 1 и 1') и времени воспламенения τ^* (кривые 2 и 2') от параметра ψ_0 (б):

а: 1 — $\psi_0 = 0$, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3; б: 1, 2 — численный расчет; 1', 2' — аналитический расчет; $Se = 1.69$, значения остальных параметров соответствуют приведенным в подписи к рис. 1

На рис. 2 представлены термограммы теплового взрыва и результаты их обработки в случае $Se > Se_{cr}$ при различных значениях параметра ψ_0 . С увеличением запасенной в компонентах избыточной энергии реакционная способность смеси повышается, вследствие чего снижаются температура и время воспламенения. Подобная зависимость температуры воспламенения смеси от времени механообработки наблюдается в системах $3Ni + Al$ и $Ti + C + Ni$ [11, 21–23]. Оценки температуры и времени воспламенения по формулам (24) и (25) соответствуют численным расчетам.

Зависимости максимальной температуры теплового взрыва θ_m и времени синтеза τ_m от температуры окружающей среды θ_w при различной степени активации исходной реакционной смеси представлены на рис. 3. Видно, что с ростом величины θ_w (а также с повышением запасенной смеси избыточной энергии ψ_0) максимальная температура повышается, а время синтеза снижается, что соответствует экспериментальным данным [23]. Причем с увеличением ψ_0 указанные зависимости величин θ_m и τ_m от температуры θ_w нивелируются. Последнее обстоятельство объясняется тем, что существенно снижается энергия активации химической реакции и увеличивается дополнительное тепловыделение за счет релаксации запасенной в компонентах избыточной энергии (см. рис. 1, б). Чем больше ее было запасено на стадии механообработки, тем менее чувстви-

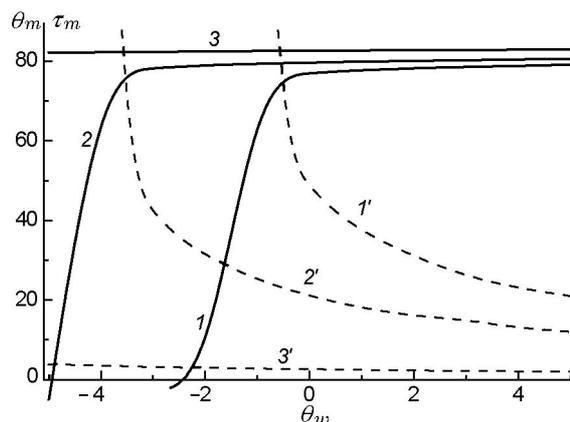


Рис. 3. Зависимости максимальной температуры (1–3) и времени синтеза (1'–3') от температуры окружающей среды при различных значениях параметра ψ_0 :

1, 1' — $\psi_0 = 0$; 2, 2' — 1; 3, 3' — 2; значения остальных параметров соответствуют приведенным в подписи к рис. 3

тельной к внешним условиям становится активированная система, и ее воспламенение происходит при температурах, меньших температуры печи (рис. 2).

Точность полученных формул характеризуют относительные отклонения Δ аналитических и численных значений (рис. 4). Наиболее сильны различия для больших величин запасенной избыточной энергии. Это обстоятельство свидетельствует о грубости допущения о нормальном режиме теплового взрыва.

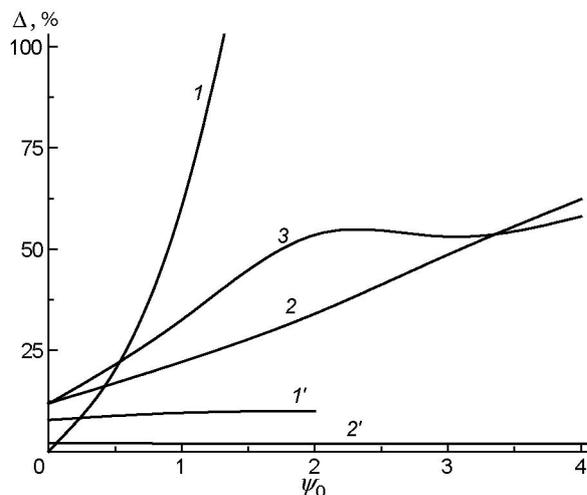


Рис. 4. Зависимость относительной погрешности определения характеристик теплового взрыва по аналитическим формулам (23)–(27) от избыточной энергии ψ_0 :

1, 1' — время и температура воспламенения соответственно; 2, 2' — время и максимальная температура адиабатического разогрева; 3 — критическое число Семенова

То есть с увеличением запасенной в механокомпозитах энергии происходит вырождение теплового взрыва, обусловленное уменьшением эффективной энергии активации.

ВЫВОДЫ

Исследования на основе построенной математической модели теплового взрыва в механоактивированной гетерогенной системе позволяют сформулировать следующие выводы. Предварительная механообработка повышает реакционную способность и смягчает условия реализации теплового взрыва: уменьшает предвзрывной разогрев и критическое число Семенова. Получены аналитические соотношения, определяющие критические условия теплового взрыва, температуру и время воспламенения в зависимости от параметров реакционной системы и механообработки. Точность формул проверена численными расчетами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Болдырев В. В. Математическая модель механохимического синтеза в макроскопическом приближении // Теорет. основы хим. технологии. — 2008. — Т. 42, № 1. — С. 57–62.

2. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Болдырев В. В. Динамика неизотермического механохимического синтеза в гетерогенных системах // Теорет. основы хим. технологии. — 2008. — Т. 42, № 2. — С. 198–207.
3. 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.
4. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. — 2001. — V. 10, N 2. — P. 109–132.
5. Бутягин П. Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. — 1994. — Т. 63, № 12. — С. 1031–1043.
6. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. — Новосибирск: Наука, 1986.
7. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Максимов Ю. М. Механохимический синтез прекурсоров (часть II). Определение эффективных кинетических констант // Горение и плазмохимия. — 2009. — Т. 7, № 1. — С. 31–36.
8. Ходаков Г. С. Физика измельчения. — М.: Наука, 1972.
9. Болдырев В. В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. — Новосибирск: Наука, 1983.
10. 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.
11. Смоляков В. К., Лапшин О. В., Максимов Ю. М. Макрокинетика механосинтеза в системе «твердое — газ». II. Экспериментальные исследования. Анализ результатов // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 92–99.
12. Постников А. Ю., Гаврилов П. И., Леваков Е. В., Малышев А. Я., Стеньгач А. В., Кремзуков И. К. Механоактивация процессов горения в некоторых малоэнергетических системах // Докл. АН. Техн. физика. — 2002. — Т. 383, № 6. — С. 764–766.
13. Шкодич Н. Ф., Кочетов Н. А., Рогачев А. С., Ковалев Д. Ю., Сачкова Н. В. О влиянии механической активации на СВС-составы Ni—Al и Ti—Al // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2006. — № 5. — С. 44–50.
14. Мержанов А. Г., Мукасян А. С., Рогачев А. С., Сычев А. Е., Хванг С., Варма А. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых средах (на примере горения системы 5Ti + 3Si) // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 6. — С. 68–81.
15. Князык В. А., Штейнберг А. С. Закономерности теплового взрыва в системе с дополнительным (нехимическим) источником тепла // Докл. АН. — 1993. — Т. 328, № 5. — С. 580–584.

16. 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.
17. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
18. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов И. З. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.
19. Вилюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ. — Новосибирск: Наука, 1984.
20. Самарский А. А. Теория разностных схем. — М.: Наука, 1977.
21. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Евстигнеев В. В. Аномальное снижение энергии активации и температуры инициирования теплового взрыва в механически активированном составе $3\text{Ni} + \text{Al}$ // Докл. АН. — 2009. — Т. 426, № 6. — С. 754–757.
22. Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Тепловой взрыв в механически активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.
23. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Афанасьев А. В., Ситников А. А., Яковлев В. И., Терехин С. В., Барышников И. В., Ляхов Н. З. Критические режимы реализации объемного воспламенения механически активированных смесей $\text{Ti}-\text{C}-\text{Ni}$ // Там же. — С. 36–42.

Поступила в редакцию 12/V 2010 г.
