

УДК 536.46

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ДИСПЕРСНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ РЕАГЕНТОВ В СЛОЕ ПРОДУКТА

В. Ю. Филимонов¹, К. Б. Кошелев²

¹Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 656038 Барнаул
vyfilimonov@rambler.ru

²Институт водных и экологических проблем СО РАН, 656038 Барнаул

Рассмотрена математическая модель саморазогрева дисперсных твердофазных смесей с учетом граничной кинетики формирования промежуточной фазы продукта. Показано, что с уменьшением отношения характерного времени диффузии к характерному времени реакции возможен переход из диффузионного режима в кинетический, что может приводить к изменению эффективной энергии активации синтеза и характера роста слоя продукта. Указанное изменение может быть обусловлено уменьшением масштаба гетерогенности смеси и отношения энергии активации реакции образования новой фазы к энергии активации диффузии. Разработана аналитическая модель твердофазной реакции в кинетическом режиме, на основе которой получены зависимости координат и скоростей границ растущего слоя от температуры.

Ключевые слова: тепловой взрыв, зона гомогенности, кинетический режим, энергия активации, масштаб гетерогенности.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вопросы, связанные с высокотемпературным синтезом в механически активированных порошковых смесях [1, 2], привлекают все большее внимание специалистов в области фундаментального и прикладного материаловедения. Это определяется следующими причинами. Во-первых, в данном случае удается синтезировать соединения, получить которые методом традиционного высокотемпературного синтеза затруднительно. Во-вторых, существуют системы, синтез в которых происходит в режиме твердофазного горения [3, 4]. В-третьих, как показано для широкого класса бинарных систем, в процессе синтеза образуется монофазное соединение определенного состава [5–10], что весьма важно с точки зрения практического материаловедения. Причиной указанных особенностей является чрезвычайно малый масштаб гетерогенности. При реализации реакции методами традиционного СВС в подавляющем большинстве бинарных и многокомпонентных систем, вследствие сравнительно крупных размеров частиц тугоплавкого компонента (более 1 мкм), синтез происходит при наличии жидкой фазы. Это

обуславливает сложный состав продукта в соответствии с равновесной диаграммой. При реализации синтеза в смеси с аномально низким масштабом гетерогенности (порядка десятков или сотен нанометров) после предварительной механической активации экзотермическое взаимодействие инициируется при температурах меньших, чем температура появления жидкой фазы. В отношении макрокинетических особенностей таких реакций на сегодняшний день установлено следующее: 1) с ростом продолжительности времени предварительного размола снижается эффективная энергия активации синтеза [11–13]; 2) для ряда систем кинетика фазообразования не соответствует традиционному параболическому закону, который характеризует механизм диффузионного роста слоя промежуточной фазы [14–16]. Более того, в работе [15] обнаружено, что кинетика синтеза близка к первому порядку реакции, что не характерно для гетерогенных систем.

При рассмотрении процессов фазообразования в предварительно активированных смесях необходимо иметь в виду, что при переходе к аномально низким масштабам гетерогенности может произойти качественное изменение механизмов формирования фазы, обусловленное следующими причинами. Из классической

теории диффузионной зоны [17] известно, что в случае аномально низких масштабов диффузии процессы массопереноса протекают настолько быстро, что рост фазы может контролироваться граничной кинетикой (при однородном распределении концентрации в диффузионной зоне), которая характеризуется соответствующими кинетическими коэффициентами, определяющими процессы перекристаллизации на границах растущего слоя [18–21]. Из самых общих соображений неравновесной термодинамики следует, что эти коэффициенты зависят от температуры в соответствии с законом Аррениуса и характеризуются энергиями активации, отличающимися от энергии активации диффузии компонентов в растущем слое формирующейся фазы [18]. Таким образом, разумно предположить, что с уменьшением размера частиц при переходе через некоторый характерный масштаб гетерогенности может произойти смена кинетики фазообразования, сопровождающаяся сменой кинетики разогрева на соответствующих термограммах процессов фронтального горения или теплового взрыва (в классической монографии [17] этот масштаб оценивается диапазоном $10^{-6} \div 10^{-7}$ м). На возможность такого перехода в гетерогенных реагирующих наносистемах указано в работе [21].

Впервые на роль граничной кинетики в процессах горения обратили внимание авторы работы [22]. Следует заметить, что существующие модели фазообразования в процессах горения гетерогенных систем основаны на предположении о лимитирующей роли диффузионных процессов в формирующихся слоях продуктов и твердых растворов [23–26], когда скорость собственно химической реакции кристаллизации новой фазы на границах растущего слоя значительно превосходит скорость массопереноса. В этом случае используются граничные условия первого рода для уравнения диффузии, которые определяются граничными концентрациями области гомогенности фазы. Тем не менее широко известно, что стадия кинетического режима фазообразования обнаруживается (по характеру роста слоя на начальном, весьма непродолжительном этапе его формирования в изотермических условиях) уже на макрообразцах (толщина слоя продукта пропорциональна времени) [27]. Существование стадии кинетического режима теоретически обосновано в классических работах [17, 18] исходя из

представления о нем как о режиме бездиффузионного превращения, и с этой точки зрения не следует забывать, что формирование промежуточной фазы есть, прежде всего, химическая реакция перекристаллизации, которая переходит в стадию диффузионного лимитирования лишь на развитых этапах фазообразования, с ростом размера диффузионной зоны. Однако на малых масштабах диффузии такого перехода может не произойти. В работе [28] напрямую указано на возможность реализации предельного кинетического режима в случае аномально малых масштабов гетерогенности и постулируется, что в этом случае кинетическая функция должна соответствовать первому порядку гомогенной реакции. Изменение кинетики разогрева порошковых смесей в режиме теплового взрыва с ростом времени механического измельчения и, соответственно, масштаба гетерогенности отчетливо наблюдали в работах [5–16], но объяснения этому явлению не было дано. Указанные соображения обуславливают актуальность разработки общей математической модели динамики формирования слоя продукта с учетом возможности как диффузионного, так и кинетического режима фазообразования (бездиффузионного превращения [17, 18, 29]) в неизотермических условиях при тепловыделении от твердофазной экзотермической реакции.

В настоящей работе рассматривается диффузионно-кинетическая модель саморазогрева гетерогенных дисперсных систем (тепловой взрыв), основанная на возможности изменения концентрации диффундирующего реагента на поверхностях реакции в области границ зоны гомогенности, с учетом конечной скорости химического превращения. Основная цель исследования — определение взаимосвязи режимов реакции с масштабом гетерогенности и анализ соответствующих областей изменения параметров.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основным допущением современных представлений о гетерогенном характере формирования фаз в процессах высокотемпературного синтеза является условие $\tau_r \ll \tau_d$, где τ_r — характерное время химической реакции в твердом теле, τ_d — время диффузии реагента в твердой фазе. Это позволяет рассчитать динамику трансформации концентрационного профиля при равновесных значениях

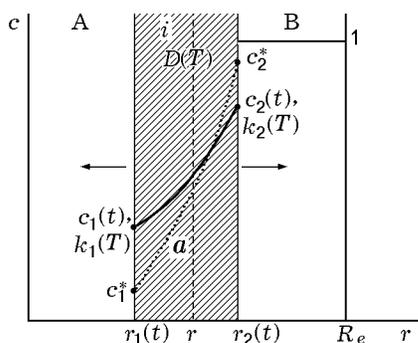


Рис. 1. Простейшая схема процесса фазообразования при твердофазной диффузии компонента В в объеме компонента А с образованием промежуточной твердой фазы i :

c_1^*, c_2^*, r_1, r_2 — соответственно концентрационные и пространственные границы области гомогенности, R_e — эффективный радиус ячейки, a — равновесный концентрационный профиль (диффузионный режим)

концентрационных границ области гомогенности (профиль a , рис. 1). Однако в общем случае концентрации на границах реакционных поверхностей могут принимать произвольные значения между c_1^* и c_2^* в зависимости от соотношения кинетических констант и динамики их изменения. Для определения концентраций $c_i(t)$ необходима информация об истинной кинетике формирования продукта реакции.

Известно, что скорость формирования новой фазы при бездиффузионном превращении определяется соотношением [18, 29]

$$\frac{dr}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right)[c(t) - c^*]. \quad (1)$$

Здесь k_0 — предэкспонент, являющийся константой для данной системы, E_k — энергия активации формирования новой фазы, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, c — концентрация диффундирующего компонента на границе области кристаллизации r , c^* — граница области гомогенности системы. Выражение в квадратных скобках (1) определяет пересыщение на подвижной границе раздела фаз.

В настоящей задаче рассматривается процесс реакционной диффузии [30] атомов компонента В в решетку компонента А (модель Яндера, $D_B \gg D_A$) (см. рис. 1). На поверхностях r_1 и r_2 происходит экзотермическая реакция кристаллизации промежуточной фазы i . Стехиометрический размер реакционной ячейки вы-

бран из соображений ее заполнения продуктом состава c_0 ($c_1^* \leq c_0 \leq c_2^*$) при полном расходе реагентов. Следовательно, для сферической симметрии

$$R_e = r_0/(1 - c_0)^{1/3}, \quad (2)$$

где r_0 — начальный размер частицы компонента А.

В термически безградиентной постановке исследуемая система уравнений и условий на подвижных границах [18, 29] имеет следующий вид (см. рис. 1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c}{\partial r}, \quad (3)$$

$$r = r_1: \quad \frac{dr_1}{dt} = -k_1(T)(c_1 - c_1^*),$$

$$k_1(T)(c_1 - c_1^*) = \eta D(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1}, \quad (4)$$

$$r = r_2: \quad \frac{dr_2}{dt} = k_2(T)(c_2^* - c_2)H,$$

$$k_2(T)(c_2^* - c_2)H = \eta D(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_2}, \quad (5)$$

$$c_v \frac{dT}{dt} = 4\pi Q n \rho_i \left(-r_1^2 \frac{dr_1}{dt} + r_2^2 \frac{dr_2}{dt} H \right) - \frac{\alpha S}{V} (T - T_0), \quad (6)$$

$$H = \begin{cases} 1, & r_2 < R_e, \\ 0, & r_2 = R_e, \end{cases} \quad t = 0, \quad c = \begin{cases} 0, & r < r_0, \\ c_2^*, & r \geq r_0. \end{cases}$$

Здесь (3) — уравнение диффузии компонента В в область промежуточной фазы i , (4) — закон движения границы r_1 при кристаллизации фазы и граничное условие на движущейся поверхности, (5) — аналогичные уравнения для правой границы, (6) — уравнение теплового баланса при тепловыделении от кристаллизации промежуточной фазы, $D(T) = D_0 \exp(-E_d/RT)$ — коэффициент диффузии компонента В в область промежуточной фазы, D_0 — предэкспонент, E_d — энергия активации диффузии, $k_i(T) = k_{0i} \exp(-E_i/RT)$ — константа скорости реакции кристаллизации на i -й поверхности, k_{0i} , E_i — соответствующие предэкспонент и энергия активации, $\eta = \rho_B/\rho_A$ — отношение плотностей реагентов,

c_v — теплоемкость единицы объема смеси, Q — тепловой эффект реакции на единицу массы продукта, n — число ячеек в единице объема, ρ_i — плотность продукта, V , S — объем смеси и площадь поверхности теплоотдачи соответственно, α — эффективный коэффициент теплоотдачи от поверхности смеси, T_0 — начальная температура смеси. Введение функции H определяется сменой граничных условий при достижении правой границы слоя r_2 границы ячейки R_e .

В целях удобства дальнейшего рассмотрения необходимо переписать систему в безразмерном виде:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \exp(\Theta) \frac{1}{y^2} \frac{\partial}{\partial y} y^2 \frac{\partial c}{\partial y}, \quad (7)$$

$$y = y_1: \frac{dy_1}{d\tau} = -\omega_1 \exp(\sigma_1 \Theta) (c_1 - c_1^*),$$

$$\omega_1 (c_1 - c_1^*) = \eta \exp[(1 - \sigma_1) \Theta] \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y_1}, \quad (8)$$

$$y = y_2: \frac{dy_2}{d\tau} = \omega_2 \exp(\sigma_2 \Theta) (c_2^* - c_2) H,$$

$$\omega_2 (c_2^* - c_2) H = \eta \exp[(1 - \sigma_2) \Theta] \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y_2}, \quad (9)$$

$$\frac{d\Theta}{d\tau} = \chi \left[-y_1^2 \frac{dy_1}{d\tau} + y_2^2 \frac{dy_2}{d\tau} H \right] - \delta \Theta, \quad (10)$$

$$H = \begin{cases} 1, & y_2 < 1, \\ 0, & y_2 = 1, \end{cases} \quad \tau = 0, \quad c = \begin{cases} 0, & y < y_0, \\ c_2^*, & y \geq y_0. \end{cases}$$

В качестве пространственного масштаба безразмеривания выбран радиус ячейки: $y = r/R_e$, в качестве временного — характерное время диффузии: $t_d = R_e^2/D(T_0)$. Использовались следующие безразмерные величины: $\Theta = E_d(T - T_0)/RT_0^2$ — температура, $\omega_i = t_d/t_{r_i} = k_i(T_0)R_e/D(T_0)$ — отношение характерного времени диффузии к характерному времени реакции кристаллизации на i -й поверхности, $t_{r_i} = R_e/k_i(T_0)$, $\sigma_i = E_i/E_d$ — отношение энергии активации кристаллизации фазы к энергии активации диффузии, $\chi =$

$3\rho_i Q E_d/c_v R T_0^2 = 3\Theta_{ad}$ — тепловой эффект реакции, Θ_{ad} — адиабатическая температура реакции, $\delta = t_d/t_- = R_e^2 \alpha S/D(T_0) c_v V$ — отношение характерного времени диффузии к характерному времени теплоотвода от поверхности смеси. Следует заметить, что, в отличие от хорошо изученных особенностей изотермического диффузионного роста фазы в металлургических процессах, в данной модели необходимо вводить в рассмотрение зависимость кинетических коэффициентов от температуры. Как следует из (8), (9), эта зависимость наиболее сильная, поэтому макрокинетические особенности кинетики формирования фазы будут существенно зависеть от соотношения параметров σ_1 , σ_2 и их отношения к единице.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Система (7)–(10) является многопараметрической. Однако основная задача исследования состоит в изучении влияния размерного фактора, т. е. R_e (или ω_i), на макрокинетические особенности формирования продукта. Поэтому введем ряд упрощающих предположений и зафиксируем часть параметров. Будем предполагать, что режим горения является квази-адиабатическим, т. е. $\chi \gg \delta$. Концентрационные границы областей гомогенности фиксированы и имеют значения $c_1 = 0.6$, $c_2 = 0.7$, что соответствует характерной ширине зоны гомогенности $\Delta c = 0.1$, при этом полагаем $\eta \approx 1$. Стехиометрический размер ячейки (2) определяется левой концентрационной границей области гомогенности: $c_0 = c_1^*$. Таким образом, в данной постановке задача характеризуется пятью наиболее важными кинетическими константами, соотношение между которыми определяет макрокинетические особенности протекания реакции, т. е. $\Theta = f(\chi, \omega_1, \omega_2, \sigma_1, \sigma_2, \tau)$. Кроме того, для заданной бинарной системы разумно предположить, что выполняется условие $\omega_2/\omega_1 = \lambda = \text{const}$, характеризующее неизменность соотношения скоростей реакций кристаллизации на левой и правой границах растущего слоя при изменении размера ячейки. Следует иметь в виду, что в данном случае система характеризуется тремя значениями энергии активации: E_d — энергия активации диффузии компонента В в растущем слое продукта i (см. рис. 1), E_1 , E_2 — энергия активации формирования промежуточной фазы на левой и правой поверхностях слоя соответственно.

На рис. 2 представлены результаты численного расчета по системе (7)–(10), иллюстрирующие характерные режимы синтеза. Расчет проводился до момента исчезновения диффундирующего компонента В, $y_2 = 1$. Из рис. 2,а следует, что профили 1–4, 9–12 характеризуются почти однородным распределением концентрации, что определяет рассмотренные режимы как квазикинетические. Режим 1–4 условно будем называть «верхним» кинетическим режимом (ВКР), режим 9–12 — «нижним» кинетическим режимом (НКР). С ростом температуры при реализации ВКР концентра-

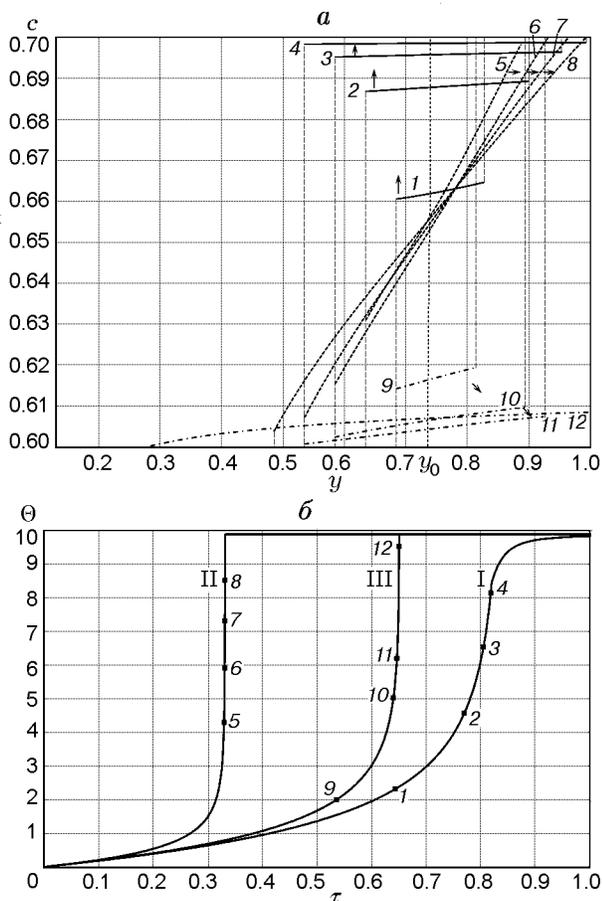


Рис. 2. Характерные режимы формирования промежуточной фазы при $\omega_1 = \omega_2 = 1$, $\chi = 30$: а — динамика концентрационных профилей: 1–4 — «верхний» кинетический режим: $\sigma_1 = 0.5$, $\sigma_2 = 1$, 5–8 — диффузионный режим: $\sigma_1 = 1.5$, $\sigma_2 = 1.5$, 9–12 — «нижний» кинетический режим: $\sigma_1 = 1.5$, $\sigma_2 = 0.7$; б — соответствующие термограммы: I — «верхний» кинетический режим, II — диффузионный режим, III — «нижний» кинетический режим, точками на термограммах отмечены соответствующие значения температур

ция в растущем слое стремится к верхнему концентрационному пределу растворимости c_2^* , при реализации НКР — к нижнему пределу c_1^* . Необходимо заметить, что при уменьшении параметра σ_1 в случае ВКР и с его ростом в НКР распределение концентраций становится более однородным: $c_1 \approx c_2$, $c_1 \approx c_2 \approx c_1^*$ соответственно.

Далее следует определить параметрические пределы существования режимов. Для этого необходимо проанализировать влияние параметра ω_i , который зависит от масштаба гетерогенности R_e , на характерные режимы синтеза. На рис. 3 приведены зависимости концентраций на поверхностях растущего слоя от параметра ω_1 для характерных режимов роста фазы до момента исчезновения диффундирующего компонента В ($y_2 = 1$). В определенном интервале изменения параметра ω_1 наблюдаются области чисто кинетических режимов. Для этих областей при $\sigma_1 > \sigma_2$ реализуется НКР, в противном случае — ВКР. Уменьшение параметра σ приводит к сдвигу границы кинетического режима в сторону больших значений параметра ω_1 (точки c – b). Кинетический и диффузионный режимы разделены широким

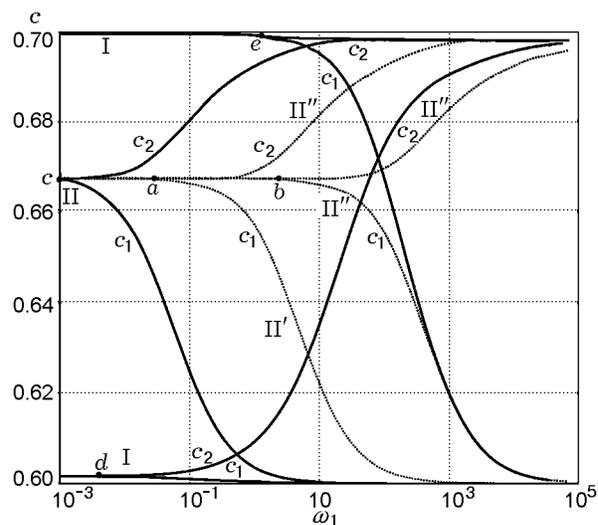


Рис. 3. Зависимости концентраций c_1 , c_2 на поверхностях растущего слоя промежуточной фазы от параметра ω_1 для характерных режимов роста фазы при $\lambda = 1$, $\chi = 30$, $y_2 = 1$:

I — «верхний» кинетический режим, $\sigma_1 = 0.5$, $\sigma_2 = 1$, II — диффузионный режим, $\sigma_1 = 1.5$, $\sigma_2 = 1.5$, III — «нижний» кинетический режим, $\sigma_1 = 1.5$, $\sigma_2 = 0.7$, II' — $\sigma_1 = 1$, $\sigma_2 = 1$, II'' — $\sigma_1 = 0.5$, $\sigma_2 = 0.5$, точки a – e — границы кинетического режима по параметру ω_1

интервалом промежуточных режимов: $\Delta\omega_1 \approx 10^4 \div 10^5$. Следует заметить, что при $\lambda \neq 1$ концентрации в кинетическом режиме слабо зависят от величины λ . Например, при $\lambda = 2$ для режима II $c = 0.68$, при $\lambda = 0.5$ $c = 0.665$.

На рис. 4 представлены зависимости, определяющие параметрические области кинетического режима синтеза (области под кривыми) на плоскости $(\sigma_1 - \omega_1)$. Для идентификации кинетического режима предполагалось, что различие граничных концентраций не должно превышать 1 % ширины области гомогенности до момента исчерпания диффундирующего компонента. Уменьшение параметра σ_2 приводит к расширению области кинетического режима. При этом с изменением параметра σ_1 возможен непрерывный переход от ВКР к НКР. В случае реализации ВКР скорость роста слоя продукта лимитируется скоростью движения его левой границы r_1 , в случае реализации НКР — правой границы r_2 (см. рис. 1).

Однако ситуация кардинально меняется при условии $\sigma_2 > 1$. Действительно, при $\sigma_1 > 1$, $\sigma_2 > 1$ кинетический режим становится невозможным, поэтому область НКР отсутствует. На рис. 5 показаны границы областей кинетического режима при $\sigma_2 = 1.5$. Следовательно, уменьшение параметра ω_1 , которое может определяться уменьшением масшта-

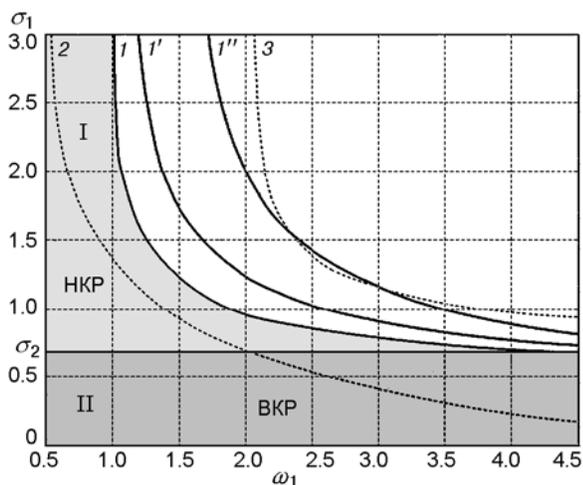


Рис. 4. Области кинетических режимов реакции (области под кривыми):

1 — $\lambda = 1$, $\sigma_2 = 0.7$; 1' — $\lambda = 1$, $\sigma_2 = 0.5$; 1'' — $\lambda = 1$, $\sigma_2 = 0.3$; 2 — $\sigma_2 = 0.7$, $\lambda = 2$; 3 — $\sigma_2 = 0.7$, $\lambda = 0.5$; область I соответствует «нижнему» кинетическому режиму, область II — «верхнему» при $\lambda = 1$, $\sigma_2 = 0.7$; $\chi = 30$

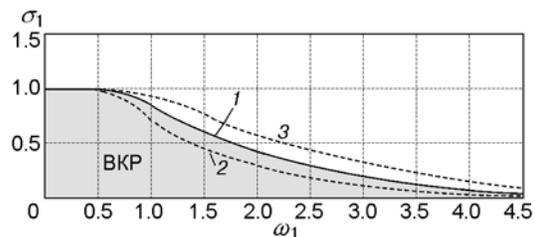


Рис. 5. Области кинетических режимов реакции (области под кривыми) при $\sigma_2 = 1.5$:

1 — $\lambda = 1$, 2 — $\lambda = 2$, 3 — $\lambda = 0.5$

ба гетерогенности (вследствие предварительного измельчения) или ростом коэффициента диффузии, либо уменьшение параметров σ_1 , σ_2 может привести к пересечению изображающей точкой на плоскости $(\sigma_1 - \omega_1)$ указанных границ и переходу в кинетический режим протекания реакции.

Для дальнейшего рассмотрения можно опустить жесткое требование постоянства σ_1 , σ_2 с изменением Re . Важно лишь, что анализ системы (7)–(10) показывает принципиальную возможность существования кинетических режимов фазообразования. Действительно, как следует из (8), (9), скорость роста фазы лимитируется процессом с меньшей энергией активации (меньшая чувствительность скорости разогрева к росту температуры), поэтому условия $\sigma_1 < 1$, $\sigma_2 < 1$ означают реализацию более медленного кинетического режима. Сравнительно быстрый процесс диффузионного транспорта приводит к выравниванию граничных концентраций и скоростей формирования промежуточной фазы на границах слоя. Кроме того, уменьшение масштаба гетерогенности также способствует переходу в кинетический режим, поскольку при сравнительно малых размерах реакционной ячейки система не успевает перейти в режим диффузионного лимитирования ($\omega_1 < 1$, $\omega_2 < 1$) [17, 18, 21]. В этом случае происходит изменение кинетики фазообразования, что действительно наблюдалось в экспериментальном исследовании [15]. Следует заметить, что параметры ω_i и σ_i не являются независимыми и согласно соотношению $\omega_i = k_{0i} Re \exp[E_d(\sigma_i - 1)/(RT_0)]/D_0$ уменьшение параметра σ_i определяет экспоненциальное уменьшение параметра ω_i . Весьма важно заметить, что на возможность реализации кинетического режима указано в работе [28], где постулируется структура кинетической функции,

однако ее вид не следует напрямую из уравнений для скорости роста границ фазы (8), (9) и требует обоснования.

АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКОГО РЕЖИМА

В приближении кинетического режима диффузия происходит с бесконечной скоростью (в отличие от диффузионного режима, когда, напротив, с бесконечной скоростью протекает реакция), следовательно, выполняются условия $c_1 \approx c_2 = c$, $-dy_1/d\tau \approx dy_2/d\tau$. Тогда из уравнений (8), (9) следуют выражения для концентрации и скорости реакции:

$$c = \frac{c_1^* + \lambda c_2^* \exp[\Delta\sigma\Theta]}{1 + \lambda \exp[\Delta\sigma\Theta]}, \quad (11)$$

$$-\frac{dy_1}{d\tau} = \frac{dy_2}{d\tau} = \frac{\omega_2 \exp(\sigma_1\Theta)}{\exp[\Delta\sigma\Theta] + \lambda} (c_2^* - c_1^*), \quad (12)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$. Из (11), (12) следует, что изменение концентрации и скорости реакции определяется соотношением между параметрами σ_1, σ_2 . Именно с ростом температуры выполняются условия

$$c \rightarrow c_i^*, \quad \frac{dy_2}{d\tau} \rightarrow \omega_i(c_2^* - c_1^*) \exp(\sigma_i\Theta), \quad (13)$$

где $i = 1$ при $\sigma_1 < \sigma_2$ (НКР), $i = 2$ при $\sigma_1 > \sigma_2$ (ВКР), следовательно, скорость роста слоя продукта лимитируется более медленной скоростью движения границы. Таким образом, сопоставляя (13), (10), можно прийти к выводу, что на развитых стадиях процесса разогрева в кинетическом режиме система характеризуется энергией активации наиболее медленной реакции (но не диффузии).

Для получения температурных зависимостей $y_1(\Theta), y_2(\Theta)$ следует ввести в рассмотрение закон сохранения массы, который для кинетического режима до момента исчерпания компонента В имеет вид (условие (2))

$$c(y_2^3 - y_1^3) + (1 - y_2^3) = c_1^*. \quad (14)$$

На основании (10)

$$\Theta = (y_2^3 - y_1^3)\chi/3 = \Theta_{ad}(y_2^3 - y_1^3). \quad (15)$$

С учетом (14), (15) получаем соотношение

$$c\Theta/\Theta_{ad} + (1 - y_2^3) = c_1^*. \quad (16)$$

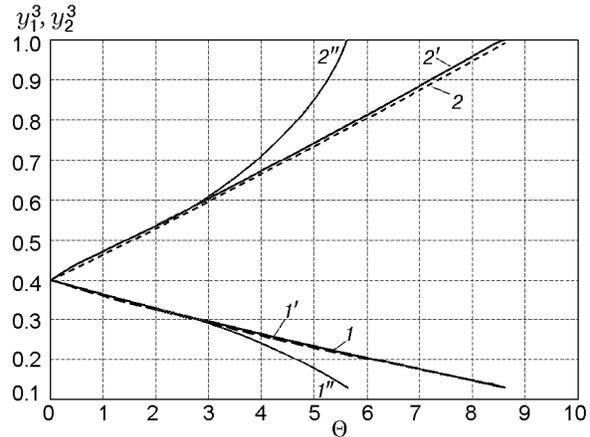


Рис. 6. Зависимости $y_1^3(\Theta), y_2^3(\Theta)$ при различных значениях параметров:

1, 2 — расчет по формулам (17) при $\omega_1 = \omega_2 = 0.8, \sigma_2 = 0.6, \sigma_1 = 0.3$; 1', 2' — соответствующие результаты численного расчета (7)–(10); 1'', 2'' — результаты численного расчета при $\omega_1 = \omega_2 = 8, \sigma_2 = 1.6, \sigma_1 = 1.3; \chi = 30$

Используя (11), (15), (16), находим выражения для зависимостей координат границ кристаллизующегося слоя от температуры:

$$y_2^3 = 1 - c_1^* + \frac{c_1^* + \lambda c_2^* \exp[\Delta\sigma\Theta]}{1 + \lambda \exp[\Delta\sigma\Theta]} \frac{\Theta}{\Theta_{ad}}, \quad (17)$$

$$y_1^3 = 1 - c_1^* + \left\{ \frac{c_1^* + \lambda c_2^* \exp[\Delta\sigma\Theta]}{1 + \lambda \exp[(\Delta\sigma\Theta)]} - 1 \right\} \frac{\Theta}{\Theta_{ad}}.$$

Зависимости (17) представлены на рис. 6. Они практически совпадают с результатами численного расчета по системе (7)–(10). Однако при переходе в область диффузионного режима при тех же значениях λ и $\Delta\sigma$ в области высоких температур наблюдается отклонение от аналитических зависимостей.

Из приведенных соображений следует, что характерным признаком кинетического режима является то, что самоторможение реакции начинается с момента исчезновения диффундирующего компонента ($y_2 = 1$). Для общего случая произвольной стехиометрической концентрации c_0 (формула (2)) с использованием (16) можно получить выражение для соответствующей температуры начала кинетического торможения Θ_i :

$$\Theta_i = \Theta_{ad} \frac{c_0}{c}, \quad (18)$$

где c — концентрация диффундирующего компонента в момент начала кинетического тормо-

жения. Например, для случая ВКР в рассмотренной выше модели $c_0 = c_1^* = 0.6$, $c = c_2^* = 0.7$, $\Theta_{ad} = 10$. Тогда $\Theta_i = 8.6$, что отчетливо наблюдается на термограмме ВКР на рис. 2, б.

На основании (15), (16) с момента начала кинетического торможения (для этой стадии реакции выпуклость термограммы в интервале $\Theta_i < \Theta < \Theta_{ad}$ отрицательна) имеем

$$c = \frac{c_0}{1 - y_1^3}. \quad (19)$$

Вводя в рассмотрение глубину превращения $\eta = 1 - y_1^3$, с учетом (8) можно получить кинетическую функцию реакции:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = 3\omega_1 c_0 \frac{(1 - \eta)^{5/3}}{\eta} \exp(\sigma_1 \Theta). \quad (20)$$

Очевидно, показатель степени 5/3 определяется геометрией системы. Поскольку, как несложно показать, $\eta \approx 1$ к моменту $y_2 = 1$, в общем случае можно записать

$$\frac{d\eta}{d\tau} \approx K(1 - \eta)^\alpha \exp(\sigma_1 \Theta). \quad (21)$$

Структура кинетической функции (21) полностью соответствует результатам экспериментальных исследований системы Ni—Al [31] и предположениям, высказанным в [28] для частного случая $\alpha = 1$. На основании этих результатов можно предположить, что 1) синтез в наноструктурированной системе, рассмотренной в [31], реализуется в кинетическом режиме; 2) определенное в [31] значение энергии активации соответствует энергии активации реакции кристаллизации промежуточной фазы.

В заключение необходимо заметить следующее. В процессе предварительного размола порошковой смеси снижается не только величина R_e , но и энергии активации E_i , E_d (с возможным уменьшением отношения E_i/E_d) из-за формирования высокодефектных структур в объеме исходных компонентов [3–16]. Последнее объясняет экспериментально наблюдаемые факты снижения эффективной энергии активации до аномально низких значений [11–13, 31] и переход к гомогенной кинетике фазообразования (21).

Что касается экспериментальной проверки высказанных предположений, здесь возникают вопросы, связанные с изучением распределения концентраций компонентов в слое продукта и динамики фазового состава реагирую-

щей смеси, с оценкой характерного критического масштаба гетерогенности, с анализом экспериментальных термограмм и сопоставлением их с расчетными, определением кинетических констант и т. д. Все это представляется возможным при использовании современных методов динамической дифрактометрии, электронной микроскопии высокого разрешения, термического анализа, компьютерного моделирования и ряда других методов.

ВЫВОДЫ

Изменение макрокинетических особенностей протекания твердофазной реакции в дисперсных смесях может происходить благодаря изменению отношения характерных времен диффузии и реакции. При уменьшении указанного отношения реализуется постепенный переход от диффузионного режима фазообразования (параболический закон роста слоя продукта) к кинетическому, что обуславливает изменение эффективной энергии активации и переход к гомогенной кинетике фазообразования. Последнее подтверждается экспериментально при рассмотрении твердофазной реакции в наносистемах. Указанному переходу могут способствовать два фактора: масштабный, связанный с уменьшением масштаба гетерогенности смеси, и скоростной, связанный с возможным уменьшением отношения энергии активации реакции образования промежуточной фазы к энергии активации диффузии. Таким образом, можно говорить о кинетическом, диффузионном и промежуточном режимах синтеза. Анализ реакции в кинетическом режиме показал, что с ростом температуры концентрация диффундирующего компонента в слое продукта либо возрастает до значения правой концентрационной границы области гомогенности («верхний» кинетический режим), либо уменьшается до левой («нижний» кинетический режим), что определяется соотношением между энергиями активации формирования фазы на границах слоя. Кинетика роста слоя лимитируется реакцией с меньшей энергией активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. — Новосибирск: Параллель, 2008.

2. **Gaffet E., Bernar F.** Mechanically activated powder metallurgy processing. A versatile way towards nanomaterial synthesis // *Ann. de Chimie Sci. des Matériaux.* — 2002. — Т. 27, N 6. — P. 47–59.
3. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продукта горения // *Физика горения и взрыва.* — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 51–59.
4. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Баринова А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продукта горения // *Физика горения и взрыва.* — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
5. **Bernard F., Souha H., Gaffet E.** Enhancement of self-sustaining reaction Cu_3Si phase formation starting from mechanically activated powders // *Materials Sci. and Eng. A.* — 2000. — V. 284. — P. 301–306.
6. **Charlot F., Bernard F., Gaffet E., Klein D., Niepce J. C.** In-situ time — resolved diffraction coupled with a thermal I.R. Camera to study mechanically activated shs reaction: case of Fe—Al binary system // *Acta Materialia.* — 1999. — V. 47, N 2. — P. 619–629.
7. **Gras Ch., Charlot F., Gaffet E., Bernard F., Niepce J. C.** In-situ synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis applied in Mo—Si system // *Acta Materialia.* — 1999. — V. 47, N 7. — P. 2113–2123.
8. **Gauthier V., Bernard F., Gaffet E., Josse C., Larpin J. P.** In-situ time resolved X-ray diffraction study of the formation of the nanocrystalline NbAl_3 phase by mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis reaction // *Materials Sci. and Eng. A.* — 1999. — V. 272. — P. 334–341.
9. **Mukasyan A. S., White D. E., Kovalev D. Y., Kochetov N. A., Ponomarev V. I., Son S. F.** Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al—Ni system: Influence of mechanical activation // *Physica. B.* — 2010. — V. 405. — P. 778–784.
10. **Shteinberg A. S., Lin Ya. C., Son S. F., Mukasyan A. S.** Kinetics of high temperature reaction in Ni—Al system: influence of mechanical activation // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 114. — P. 6111–6116.
11. **Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Евстигнеев В. В., Ляхов Н. З.** 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.
12. **Horvitz D., Klinger L., Gotman I.** New approach to measuring the activation energy of thermal explosion and its application to Mg—Si system // *Scripta Materialia.* — 2009. — V. 50. — P. 631–634.
13. **White J. D. E., Reeves R. V., Son S. F., Mukasyan A. S.** Thermal explosion in Al—Ni system: influence of mechanical activation // *J. Phys. Chem. A.* — 2009. — V. 114. — P. 13541–13547.
14. **Ermoline A., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Reactions leading to ignition in fully dense nanocomposite Al-oxide systems // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158. — P. 1076–1083.
15. **Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Smirnov V. E., Sytnikov A. A., Yakovlev V. I., Lyakhov N. Z.** Kinetics of mechanically activated high temperature synthesis of Ni_3Al in the thermal explosion mode // *Intermetallics.* — 2011. — V. 19. — P. 833–840.
16. **Mukasyan A. S., Khina B. B., Reeves R. V., Son S. F.** Mechanical activation and gasless explosion: Nanostructural aspects // *Chem. Eng. J.* — 2011. — V. 174. — P. 677–686.
17. **Гегузин Я. Е.** Диффузионная зона. — М.: Наука, 1979.
18. **Любов Б. Я.** Кинетическая теория фазовых превращений. — М.: Металлургия, 1969.
19. **Дыбков В. И.** Кинетика твердофазных химических реакций: рост слоев химических соединений в двойных гетерогенных системах. — Киев: Наук. думка, 1992.
20. **Гуров Б. А., Карташкин Б. А., Угастэ Ю. Э.** Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. — М.: Наука, 1981.
21. **Ширинян А. С.** Реакционная диффузия в бинарной наносистеме // *Физика твердого тела.* — 2010. — Т. 52, № 6. — С. 1191–1198.
22. **Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М.** О влиянии граничной кинетики в процессах стационарного горения безгазовых систем // *Физика горения и взрыва.* — 1982. — Т. 18, № 3. — С. 59–62.
23. **Арутюнян А. Б., Харатян С. Л., Мержанов А. Г.** К теории воспламенения частиц металлов. II. Воспламенение частиц металлов при одновременном образовании пленки продукта и твердого раствора // *Физика горения и взрыва.* — 1980. — Т. 16, № 2. — С. 10–19.
24. **Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдушин А. П.** Расчет критических условий теплового взрыва систем гафний — бор и тантал — углерод на основе диаграмм состояний // *Физика горения и взрыва.* — 1980. — Т. 16, № 3. — С. 113–120.

25. Некрасов Е. А., Смоляков В. К., Максимов Ю. М. Адиабатический разогрев в системе титан — углерод // Физика горения и взрыва. — 1981. — Т. 17, № 3. — С. 77–83.
26. Лапшин О. В., Овчаренко В. Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля соединения Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 68–76.
27. Еременко В. Н., Натанзон Я. В., Петрищев В. Я. Особенности кинетики образования фазы TiAl_3 в системе Ti—Al // Порошковая металлургия. — 1978. — № 2. — С. 26–31.
28. Смоляков В. К., Лапшин О. В. Тепловой взрыв в механически активированных гетерогенных системах // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 74–83.
29. Паскаль Ю. И., Борисов С. С. Химический формализм в теории фазовых превращений. — Томск: ТГУ, 1980.
30. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. — М.: Стройиздат, 1961.
31. Филимонов В. Ю., Корчагин М. А., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Новый метод определения энергии активации и параметров кинетической функции при высокотемпературном синтезе конденсированных систем в режиме теплового взрыва // Докл. АН. — 2010. — Т. 431, № 6. — С. 751–754.

*Поступила в редакцию 6/IV 2011 г.,
в окончательном варианте — 30/XI 2012 г.*
