

МАКРОКИНЕТИКА МЕХАНОСИНТЕЗА В СИСТЕМЕ «ТВЕРДОЕ — ГАЗ» II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В. К. Смоляков, В. И. Итин, Н. Н. Голобоков, Н. Г. Касацкий,
О. В. Лапшин*, Ю. М. Максимов, О. Г. Терехова, О. А. Шкода

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

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск

Представлены результаты экспериментальных исследований неизотермического механохимического превращения в системе «титан — азот». Опытные данные сопоставляются с результатами моделирования. На основе аналитических соотношений определены эффективные кинетические параметры механической активации реагента и химической реакции. Показана применимость разработанной математической модели для анализа макрокинетики неизотермического химического превращения в системах «твердый реагент — активный газ».

Ключевые слова: механическая активация, неизотермическое реагирование, нитрид титана, эффективные кинетические параметры, адекватность математической модели.

ВВЕДЕНИЕ

Для проверки обоснованности развитых представлений о макрокинетики механосинтеза в системах «твердый реагент — активный газ» и адекватности построенной в [1] математической модели проведены экспериментальные исследования механохимического синтеза в системе «титан — азот». Выбор этой системы имеет также практический смысл, так как продукты механосинтеза в ней представляют собой ультрадисперсные порошки с нанокристаллической структурой, перспективные для создания на их основе новых материалов [2]. Кроме того, взаимодействие неактивированного титана с азотом сравнительно хорошо изучено, что позволяет провести сопоставление химического взаимодействия в активированной и неактивированной системах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Механическую активацию и измельчение порошка титана марки ПТС (ТУ 14-22-57-92) проводили в планетарной мельнице М-3 в среде азота высшего сорта (ГОСТ 9293-74). Объем стальных барабанов примерно 1000 см^3 , начальное давление азота в барабане 2 атм, диаметр стальных закаленных шаров $0.3 \div 0.4 \text{ см}$.

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

Масса навески порошка 10 г, соотношение массы шаров к массе порошка 20:1. Продолжительность механической активации изменяли в интервале $0.5 \div 60 \text{ мин}$, при этом в каждом отдельном случае обрабатывали свежую партию порошка титана. Через заданные промежутки времени мельницу останавливали и измеряли давление азота в барабане с помощью манометра МТ6.184, а затем содержание азота в продуктах механической активации и уширение рентгеновских рефлексов титана и нитрида титана.

Удельную поверхность порошков титана после механической активации различной продолжительности определяли газоадсорбционным методом. Морфологию порошков изучали методом растровой электронной микроскопии (Philips SEM515 с приставкой EDAX).

Для исследования динамики изменения температуры при взаимодействии механоактивированного титана с азотом использовали установку для термометрических исследований, состоящую из реакционной камеры, электропечи и электронного потенциометра КСП-4. Активированный порошок массой $3 \div 3.5 \text{ г}$ засыпали в стаканчики из тонкой стальной сетки, утрясали и подпрессовывали вручную до пористости примерно $60 \div 65 \%$. Стаканчик с порошком и вольфрамрениевой термопарой диаметром 100 мкм устанавливали в трубчатую электропечь, реакционную камеру заполняли азотом ($p = 1 \text{ атм}$) и нагревали с постоянной скоростью $360 \div 380 \text{ К/мин}$ до температуры

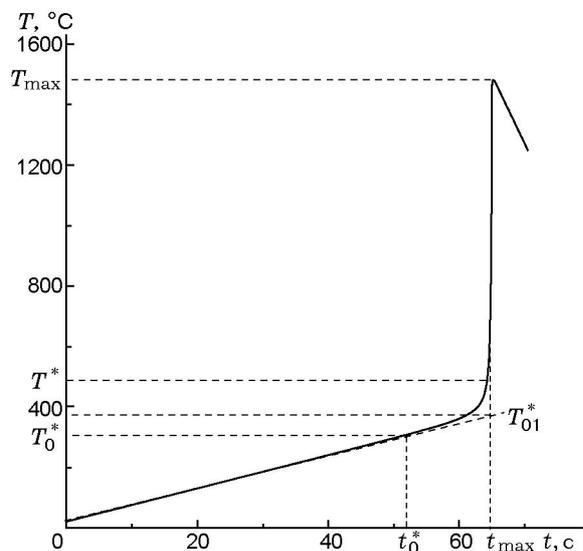


Рис. 1. Типичная термограмма синтеза в системе Ti-N после предварительной механоактивации титана в азоте

теплового взрыва. Показания термопары записывали с помощью электронного потенциометра КСП-4. По термограмме, типичный вид которой представлен на рис. 1, определяли температуру прогрева T_0^* , температуру воспламенения T^* , максимальную температуру T_{\max} и разность между максимальной температурой и температурой электропечи $\Delta T = T_{\max} - T_{01}^*$.

Для исследования релаксации избыточной энергии из механоактивированного порошка титана прессовали образцы в виде цилиндров диаметром 1 см и высотой 1 см, которые отжигали в вакуумной ($133 \cdot 10^{-4}$ Па) электропечи СГВ-24-2/15ИЗ в диапазоне температур $200 \div 1400$ °С с выдержкой в течение 60 мин при каждой температуре.

Фазовый состав конечных продуктов, а также условные величины накопленной и релаксируемой избыточной энергии определяли методом рентгеноструктурного анализа (установки ДРОН-1 и ДРОН-УМ1, $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Химический состав (содержание азота) конечных продуктов определяли по методу Кьельдаля [3].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение морфологии частиц и их удельной поверхности

Исходный порошок титана представлен

разветвленными кораллоподобными частицами (рис. 2, а). В результате механической активации в течение $30 \div 60$ с происходит разрушение частиц титана на обломки неправильной формы. Одновременно образуются отдельные плоские частицы, количество которых в общем объеме составляет примерно $10 \div 15$ %.

При увеличении времени механической активации исходная структура титана все больше разрушается, и после 3 и 5 мин обработки весь порошок представлен частицами плоской слоистой формы со средним размером частиц $80 \div 100$ мкм, встречаются отдельные частицы ($5 \div 7$ %) размером примерно 200 мкм (рис. 2, б). Дальнейшее увеличение времени механоактивации до 10 мин не приводит к существенному изменению формы частиц, размер которых составляет ≈ 50 мкм. Встречаются отдельные (менее 5 %) мелкие частицы размером $10 \div 20$ мкм. То же самое наблюдали после 15 мин активации, но размер слоистых частиц уменьшается до $10 \div 30$ мкм.

После 20 мин механической активации появляются как отдельные, так и «слипшиеся» светлые мелкие частицы, размером ≈ 10 мкм, которые, по-видимому, можно отнести к нитриду титана (рис. 2, в).

В результате увеличения длительности механической активации до $30 \div 40$ мин вид порошка сильно меняется. Полностью исчезают слоистые плоские частицы. Порошок становится однородным и состоит из округлых светлых частичек нитрида титана размером $0.1 \div 1$ мкм (рис. 2, г).

Удельная поверхность порошка в интервале времен активации $0 \div 20$ мин меняется слабо. Так, удельная поверхность исходного порошка равна 0.19 м²/г. После механической активации в течение 0.5 и 1 мин она возрастает соответственно до 0.22 и 0.27 м²/г, т. е. порошок титана в среднем измельчается. В интервале продолжительности механоактивации $1 \div 10$ мин удельная поверхность становится меньше (0.19 м²/г), а затем снова увеличивается до $0.23 \div 0.24$ м²/г. Сопоставление данных об удельной поверхности с результатами растровой электронной микроскопии показывает, что при малых временах механической активации происходит измельчение исходных разветвленных частиц, которое сменяется образованием плотных плоских агломератов, после чего наблюдается их слабый помол. Отметим, что немонотонная зависимость разме-

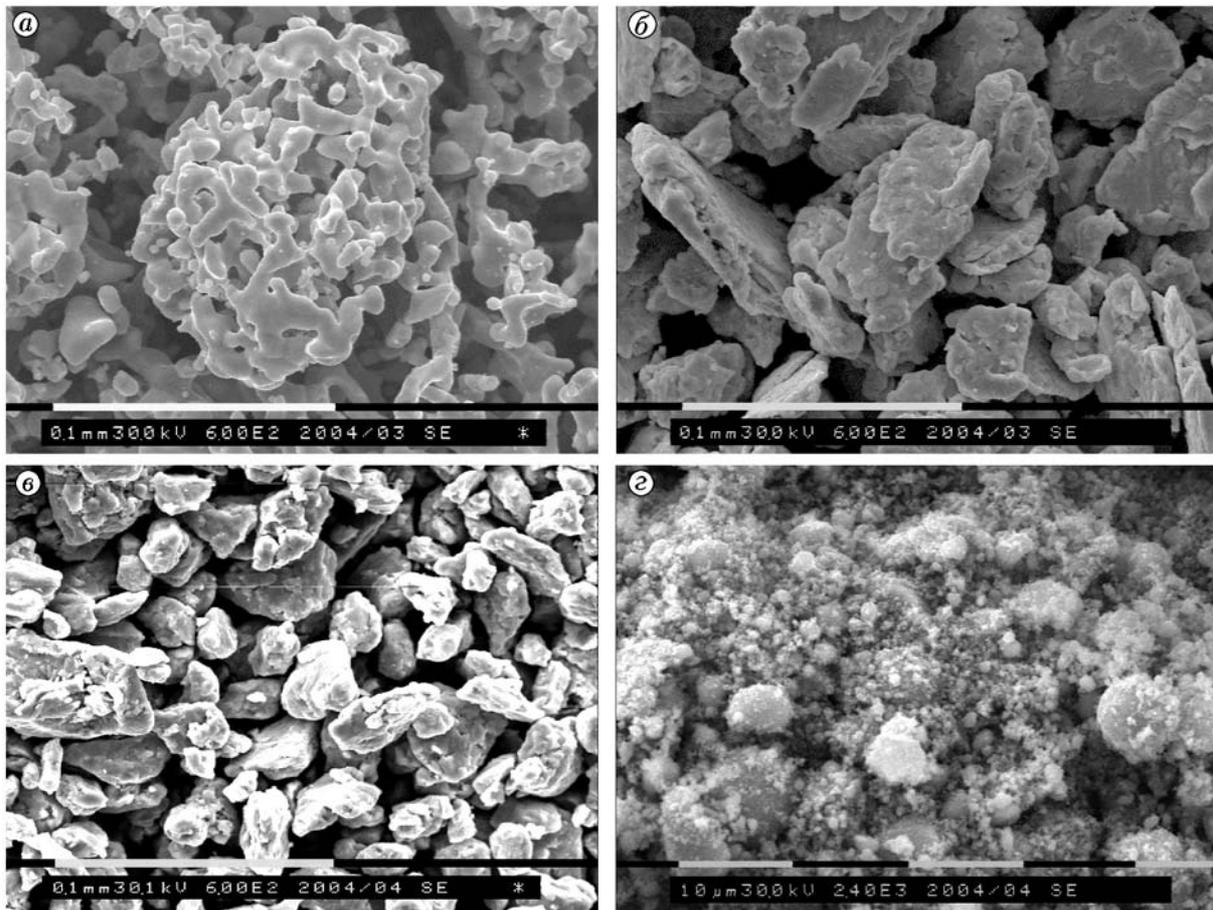


Рис. 2. Исходная структура порошка титана (а) и после активации в течение 3 (б), 20 (в) и 40 мин (г)

ра частиц от времени активации наблюдалась при измельчении титана в воздушной среде [4], когда резкое уменьшение диаметра частиц при малых временах активации сменялось его последующим ростом.

Динамика избыточной энергии

Изменение морфологии и дисперсности порошкового титана в процессе механической активации сопровождается накоплением в частицах и агломератах дефектов структуры и соответственно избыточной энергии [5, 6]. Для изучения закономерностей этого процесса определяли зависимость ширины рентгеновского рефлекса (101) Ti на половине высоты от продолжительности механической активации. Этот параметр быстро увеличивается при временах механического воздействия до 3 ÷ 5 мин, а затем растет с меньшей скоростью (рис. 3).

При анализе экспериментальных данных величину избыточной энергии отождествляли

со степенью дефектности $h = (J - J_0)/J_0$, где J , J_0 — выраженные в градусах уширения рентгеновских пиков соответственно для активированного и неактивированного порошков.

Пренебрегая релаксацией на этапе механоактивации, из уравнения (14) в [1] можно оценить в линейном приближении (см. рис. 3, прямая 2) скорость поступления в реагент избыточной энергии (скорость активации реагента). Полученное значение $W_{a2} \approx 3.6 \cdot 10^{-7}$ Дж·м³/с является верхней оценкой.

Для исследования релаксационных процессов в механоактивированном порошке титана определяли зависимость уширения рентгеновского рефлекса (101) от температуры вакуумного отжига в интервале температур 20 ÷ 1400 °С в течение 1 ч (рис. 4, а) и от продолжительности отжига при температурах 300, 400, 500 °С (рис. 5, а).

Переводя соотношение (40) из [1] в размерный вид и логарифмируя его, получаем урав-

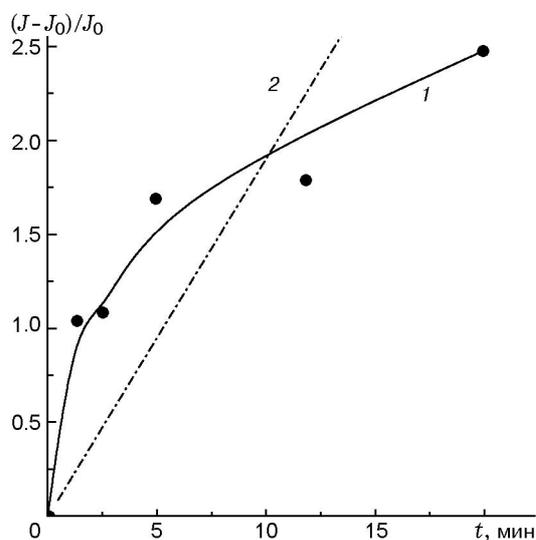


Рис. 3. Зависимость ширины рентгеновского рефлекса (101) Тi на половине высоты от времени активации титана в азоте (1); 2 — линейное приближение, построенное на основе обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов

нение прямой

$$\ln \left[\ln \left(\frac{h_0}{h_i} \right) \right] = \ln(m_0 t_i) - \frac{U}{RT}, \quad (1)$$

где m_0 — предэкспоненциальный множитель, h_0, h_i — степени дефектности структуры реагента в начальный момент и в момент времени t_i . На рис. 4, б представлен результат обработки экспериментальных данных рис. 4, а в координатах прямой (1). По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс находили энергию активации $U = (3.3 \pm 1.3) \cdot 10^4$ Дж/моль, а по точке пересечения прямой с осью ординат — предэкспоненциальный множитель $0.12 \leq m_0 \leq 0.22 \text{ с}^{-1}$. На рис. 4, а (штриховая кривая) приведена расчетная зависимость величины J от температуры изотермической выдержки в течение 1 ч, построенная по найденным параметрам U и m_0 .

Динамика изменения дефектности структуры от времени отжига при различных температурах представлена на рис. 5, а. Результаты обработки экспериментальных данных с использованием формулы (40) из [1], размерный вид которой

$$\ln \left(\frac{h_0}{h} \right) = \exp \left(- \frac{U}{RT} \right) t m_0,$$

дают следующие значения кинетических констант: $U = (4.2 \pm 0.5) \cdot 10^4$ Дж/моль; $0.6 \leq$

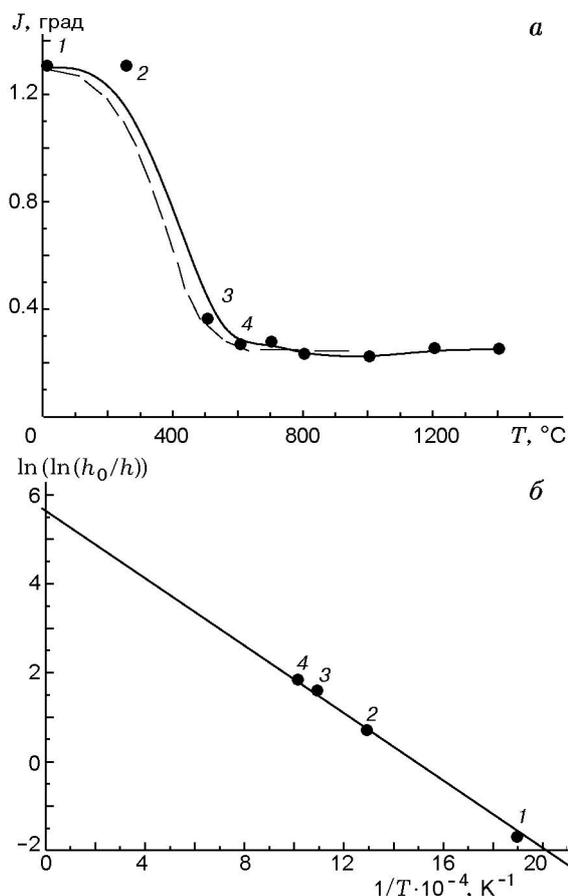


Рис. 4. Зависимость ширины рентгеновского рефлекса (101) Тi на половине высоты от температуры отжига в течение 1 ч:

а: сплошная линия — эксперимент, штриховая линия — численный расчет по формуле (1); б — результаты обработки экспериментальных данных по отжигу в течение 1 ч порошка титана, активированного в среде азота в течение 20 мин, в координатах спрямления; цифрами 1–4 обозначены экспериментальные значения, которые использовались в расчетах

$m_0 \leq 0.9$. Точность соответствия опытных данных аналитическим формулам иллюстрирует рис. 5.

Нагрев и синтез предварительно механоактивированной смеси

Характеристики активации порошка титана в среде азота (время активации t_a , массовое содержание азота в титане C , остаточное давление в камере мельницы p) представлены в табл. 1.

Обращает на себя внимание резкое увеличение концентрации азота в титане после

Таблица 1

Характеристики активации порошка титана в среде азота

t_a , мин	C , %	p , атм
0	0	2
5	1.06	1.8 ÷ 1.9
10	1.51	1.7 ÷ 1.8
15	2.31	1.6 ÷ 1.7
20	2.46	1.4 ÷ 1.5
25	4.24	1.3 ÷ 1.4
30	13.34	0.5 ÷ 0.7
40	14.23	0.3 ÷ 0.6
50	13.36	0.3 ÷ 0.5

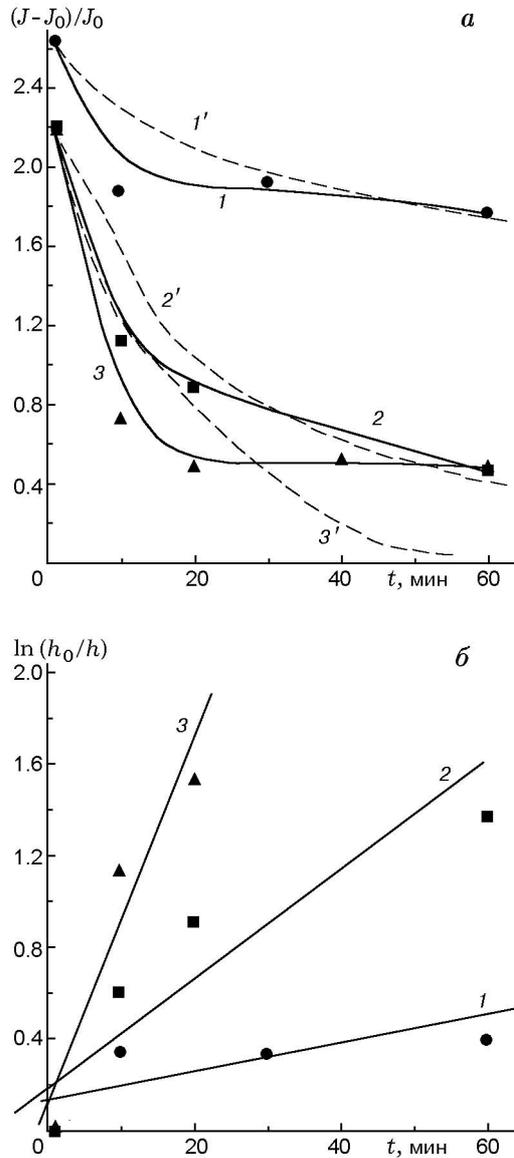


Рис. 5. Зависимость дефектности структуры от времени отжига при $T = 300$ (1, 1'), 400 (2, 2'), 500 °С (3, 3')

a: сплошные линии — эксперимент, ●, ■, ▲ — данные экспериментов после отжига при $T = 300$, 400, 500 °С соответственно, штриховые линии — численный расчет, время механической активации 10 мин; *б* — обработка данных по отжигу механоактивированного порошка титана в координатах спрямления, температура отжига: 1 — 300, 2 — 400, 3 — 500 °С

25 мин активации и соответствующее этому времени падение давления азота в мельнице, что косвенно свидетельствует о произошедшем тепловом взрыве. Не найдшим объяснения фактом является неполнота химического превращения в режиме теплового взрыва. Глубина превращения в камере мельницы для времен активации более 30 мин остается практически постоянной и составляет $\alpha_k = 0.67 \div 0.71$. Следует отметить, что образцы из активированного порошка титана для всех исследуемых времен активации могли реагировать в установке для термометрических исследований во взрывном режиме.

Удовлетворительное согласие эксперимента с численным расчетом, полученным в приближении $U \gg a_3 h$ (см. рис. 4), позволяет использовать это приближение для оценки изменения структурных несовершенств в неизотермических условиях. Разобьем весь интервал разогрева на два участка. На первом до температуры T^* разогрев смеси происходит, главным образом, за счет внешнего источника, т. е. $dT/dt \approx w$. Интегрируя уравнение релаксации в реагенте, которое в рассматриваемом случае имеет вид

$$\frac{dh}{dT} = -\frac{hm_0}{w} \exp\left(-\frac{U}{RT}\right),$$

получаем

$$h^* = h_0 \exp\left\{-\frac{m_0}{w} \int_{T_0}^{T^*} \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) dT\right\}. \quad (2)$$

Таблица 2
 Параметры синтеза в системе Ti-N после предварительной активации

t_a , мин	h_0	t_0^* , с	t_{\max} , с	T_0^* , °C	T^* , °C	T_{\max} , °C
0	0	141.8	147.8	800	815	1573
1	1	105.5	115.5	600	700	1500
5	1.68	63.6	79.6	370	480	1450
10	1.8	55.5	63.5	325	370	1500
20	2.4	51	61	300	420	1300
30	—	50	66	325	525	1200
40	—	40	54	275	520	1200

Из (2) следует, что

$$h^* = h_0 \exp \left\{ - \frac{m_0 R}{wU} \left[T^{*2} \exp \left(- \frac{U}{RT^*} \right) - T_0^2 \exp \left(- \frac{U}{RT_0} \right) \right] \right\}. \quad (3)$$

Для экспериментальных параметров $w = 330$ К/мин, $T_0 = 300$ К, $T_0^* \approx 548 \div 1073$ К (табл. 2) и вычисленных значений U , m_0 получаем $h_0/h^* \approx 0.82 \div 0.99$, т. е. $h^* \approx h_0$.

Проведя подобные рассуждения и выкладки для второго участка ($T > T^*$) — участка высокотемпературного синтеза, получаем

$$h_{\max} = h^* \exp \left\{ - \frac{m_0 R}{(dT/dt)U} \left[T_{\max}^2 \times \exp \left(- \frac{U}{RT_{\max}} \right) - T^{*2} \exp \left(- \frac{U}{RT^*} \right) \right] \right\}. \quad (4)$$

При скорости роста температуры $dT/dt \approx 10^3 \div 10^4$ К/с и $T_{\max} \approx 1473 \div 1846$ К для оценки релаксации структурных несовершенств имеем $h^*/h_{\max} \approx 0.987 \div 0.999$, т. е. на высокотемпературном участке также можно положить $h \approx h_0$. Таким образом, во время взрывного синтеза релаксации структурных несовершенств нет. Релаксация избыточной энергии проходит в основном путем химического превращения. Некоторая незначительная часть избыточной энергии переходит в продукт и релаксирует после окончания синтеза при остывании.

Характерная особенность неизотермического синтеза — снижение температуры начала заметного реагирования в предварительно активированных системах. Результаты экспериментов (см. табл. 2) соответствуют этому

известному положению. В рамках развиваемой макроскопической теории механосинтеза повышение скорости химического превращения при низких температурах обусловлено снижением активационного барьера химической реакции, что отражает соотношение (24) в [1].

Как следует из сопоставления температур разогрева T_0^* , при которых становятся равными теплоприходы от внешнего источника нагрева и от внутреннего тепловыделения, эти температуры с увеличением продолжительности предварительной активации уменьшаются. В это же время температура срыва с теплового равновесия — критическая температура теплового взрыва — зависит от времени активации немонотонно. Минимальное значение $T^* \approx 370$ °C отвечает оптимальному соотношению между степенью предварительной активации, увеличивающей скорость реакции, и глубиной превращения, тормозящей химическое взаимодействие.

Заметное химическое превращение на этапе предварительной активации проявляется в виде снижения максимальной температуры. Формула для вычисления максимальной температуры синтеза имеет вид

$$T_{\max} = T_0 + wt_{\max} + \frac{Q}{c} (\alpha_k - \alpha_0) + (1-j) \frac{a_6}{c\rho_s} h_0, \quad (5)$$

где t_{\max} — время достижения максимальной температуры (см. рис. 1), Q — тепловой эффект реакции на единицу массы продукта, c — удельная теплоемкость, a_6 — размерный коэффициент, характеризующий скорость тепловыделения при релаксации избыточной энергии, α_k — конечная глубина превращения,

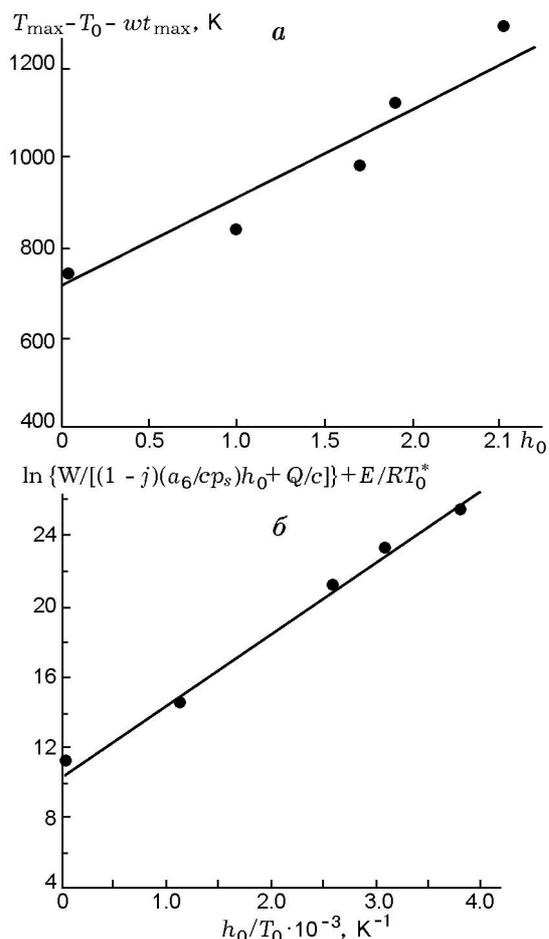


Рис. 6. Результаты обработки экспериментальных данных по синтезу системы Ti-N: а — в координатах спрямления (5), б — в координатах спрямления (6)

α_0 — глубина превращения после этапа активации, ρ_s — плотность порошковой смеси. Так как максимальная температура — результат тепловыделения химической реакции и релаксации избыточной энергии, то наибольшее ее значение соответствует такой степени активации, при которой запасенная избыточная энергия перекрывает снижение калорийности смеси из-за частичного превращения во время активации. На рис. 6,а представлена обработка экспериментальных данных в координатах прямой (5) в случае полного превращения ($\alpha_k = 1$) и отсутствия взаимодействия во время активации ($\alpha_0 = 0$). Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс определяет коэффициент $a_6/c\rho_s = 200 \text{ K}$. Отсюда для $c = 528 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$, $\rho_s = 4500 \text{ кг/м}^3$ [7] получаем $a_6 \approx 4.8 \cdot 10^8 \text{ Дж/м}^3$. Точка пересечения пря-

мой с осью ординат определяет тепловой эффект реакции: $Q \approx 3.5 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$. Согласно табличным данным $Q = 5.8 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ [8]. Расхождение табличного и найденного значений, кроме погрешностей экспериментов и приближенности аналитических выражений, обусловлено частичным превращением во время активации.

Условие равенства теплоприходов от внешних и внутренних источников (уравнение (53) из [1]) в размерных величинах имеет вид

$$\left[\frac{Q}{c} + (1-j) \frac{a_6}{c\rho_s} h_0 \right] k_0 \exp \left(- \frac{E - a_7 h_0}{RT_0^*} \right) = w.$$

После логарифмирования получаем

$$\frac{a_7}{R} \frac{h_0}{T_0^*} + \ln k_0 = \ln \left[\frac{w}{Q/c + (1-j)(a_6/c\rho_s)h_0} \right] + \frac{E}{RT_0^*}, \quad (6)$$

где a_7 — размерный коэффициент, характеризующий влияние избыточной энергии активации на эффективную энергию активации химической реакции; j — безразмерный коэффициент, характеризующий долю избыточной энергии в реагенте, перешедшую при химическом взаимодействии в продукт. На рис. 6,б представлена обработка экспериментальных данных в координатах прямой (6) при $j = 0$, $E = 141510 \text{ Дж/моль}$ [9]. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс соответствует значению $a_7/R \approx 4400$, а точка пересечения прямой с осью ординат — значению $\ln k_0 \approx 10$. Отсюда находим $a_7 \approx 3.6 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$, $k_0 \approx 2.8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе опытных данных и аналитических соотношений оценены эффективные кинетические характеристики механоактивации и последующего неизотермического синтеза нитрида титана. Обработка экспериментальных данных позволяет определить все параметры математической модели.

2. Качественное соответствие расчетных оценок и экспериментальных данных, включая их спрямление по полученным аналитическим формулам, свидетельствует об адекватности модельных представлений опытным результатам.

Обобщая выводы обеих частей работы, приходим к следующему заключению. Построенная математическая модель механосинтеза в системе «твердое — газ» пригодна для прогностических оценок и анализа экспериментальных данных для рассматриваемого класса систем в макроскопическом приближении. Развитие модели для более точных количественных расчетов нуждается в определении взаимосвязи параметров модели, в частности, замене коэффициентов (параметров модели) функциональными зависимостями, связывающими их с характеристиками процесса.

Авторы выражают благодарность В. В. Болдыреву за внимание и поддержку работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Смоляков В. К., Лапшин О. В., Максимов Ю. М.** Макрокинетика механосинтеза в системе «твердое — газ». I. Математическое моделирование // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 5. С. 78–91.
2. **Гусев А. И., Ремпель А. А.** Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001.
3. **Игнатьева Т. И.** Особенности химического анализа СВС-материалов // Наука — производству. 2001. № 10. С. 36.
4. **Шафирович Е. Я., Рослякова О. В.** Влияние механообработки порошка титана на характеристики взрыва его аэровзвеси // Инж.-физ. журн. 1993. Т. 65, № 4. С. 399–402.
5. **Ермилов А. Г., Сафонов В. В., Дорошко Л. Ф. и др.** Оценка доли запасенной при предварительной механической активации энергии с помощью рентгенографии / Изв. вузов. Цв. металлургия. 2002. № 3. С. 48–53.
6. **Шелимов К. Б., Бутягин П. Ю.** О взрывном механохимическом синтезе тугоплавких соединений / Докл АН. 1992. Т. 316, № 6. С. 1439–1443.
7. **Смитлз К. Дж.** Металлы: Справочник. М.: Металлургия, 1980.
8. **Самсонов Г. В., Веницкий И. М.** Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1977.
9. **Самсонов Г. В.** Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969.

Поступила в редакцию 7/VII 2004 г.