

ГОРЕНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

В. К. Смоляков

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

Предложена математическая модель горения предварительно активированных гетерогенных систем, включающая уравнения теплопроводности, кинетики химического превращения и динамики избыточной энергии, запасенной в конденсированных реагентах на этапе предварительной механообработки. Избыточная энергия уменьшается в результате нормализации структуры и химического превращения, энергия активации которого зависит, в свою очередь, от избыточной энергии в конденсированных реагентах. Подробно анализируется случай стационарного горения. На основе численного моделирования проанализировано влияние механоактивации на скорость волны синтеза и ее структуру. Основные выводы сопоставлены с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: механоактивация, гетерогенные системы, волна синтеза.

Предварительная механическая обработка смесей порошков и отдельных реагентов в энергонапряженной мельнице — эффективный способ увеличения скорости химического превращения [1–3]. Интенсивное энергетическое воздействие на смесь повышает реакционную способность реагентов в результате «накачки» в них дополнительной энергии, запасаемой путем образования структурных несовершенств, увеличивает площадь реакционной поверхности и уменьшает масштаб гетерогенности системы. Увеличение реакционной поверхности и уменьшение масштаба гетерогенности при механическом воздействии проявляется в непрерывном образовании и измельчении «микрокомпозитов» — слоистых образований из исходных компонентов [4, 5]. Активация реагентов выражается в снижении энергетического барьера при химическом взаимодействии. Увеличение межфазной поверхности реагентов, уменьшение масштаба гетерогенности и активация реагентов интенсифицируют химическое превращение. Выделить действие каждого из этих факторов и целенаправленно управлять ими для создания эффективной технологии — трудная и важная фундаментальная проблема, решение которой имеет практические перспективы.

Установлено, что предварительная механическая активация шихты или ее отдельных

компонентов увеличивает число систем, реагирование в которых может реализоваться в режиме горения [4–6]. Несмотря на относительно большое число экспериментальных работ, в которых исследованы различные аспекты распространения волны синтеза в предварительно активированных смесях, не существует математической формализации установленных закономерностей и эффектов. Разработка математической модели горения предварительно активированной смеси или отдельных ее компонентов позволила бы обобщить имеющиеся представления, выявить влияние механоактивации на различные режимы горения и целенаправленно проводить синтез для получения требуемых продуктов. Актуальность создания математической модели и ее исследование вызваны также необходимостью анализа значительного числа экспериментальных данных, часть которых не согласуется между собой. Настоящая работа посвящена построению и исследованию математической модели самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в предварительно активированной порошковой среде.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ АКТИВИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрим горение образца, сформированного из бинарной смеси, обработанной в энергонапряженной мельнице (частным случаем является предварительная механоактивация только одного компонента). Результатом необратимой одностадийной реакции твердых

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

неплавящихся реагентов А + В является один тугоплавкий продукт F.

Динамика избыточной энергии

Полагаем, что непосредственно перед синтезом известны все параметры активированной смеси: средний размер «микрокомпозиата», который будем представлять в виде плоского двухслойного (А + В) диска, глубина превращения (массовая концентрация продукта) и избыточная энергия, запасенная в структурных несовершенствах реагентов и продукта, которые можно оценить по относительному уширению пиков рентгеновской дифракции. Введем следующие обозначения: l , d — средние диаметр и толщина диска; α_0 — массовая доля продукта после механообработки (глубина превращения); $\varphi_{A,0} = b_A h_A$, $\varphi_{B,0} = b_B h_B$, $\varphi_{F,0} = b_F h_F$ — избыточные удельные энергии соответственно в реагентах и продукте (b_A , b_B , b_F — коэффициенты; h_A , h_B , h_F — относительные уширения рентгеновских пиков).

Отметим, что во многих экспериментальных исследованиях измеряемые параметры (температура, глубина превращения и др.) соотносятся с технологическими параметрами: временем активации, типом мельницы, количеством мелющих тел и тому подобными величинами. Это обстоятельство часто не позволяет сравнивать опытные данные разных авторов, так как помимо перечисленных параметров необходима идентичность и многих других, вплоть до степени амортизации оборудования. Поэтому для построения математической модели влияния механообработки на последующий синтез следует использовать параметры вещества, найденные физическими и химическими методами анализа, которые реально характеризуют физико-химическое состояние вещества [2]. К таким параметрам относятся h_A , h_B , h_F , α_0 , l , d .

С течением времени, особенно при высоких температурах, происходит нормализация структуры. Этот процесс сопровождается уменьшением запасенной избыточной энергии — релаксацией. Поэтому необходимо иметь в виду, что чем больше время между механообработкой смеси и синтезом, тем меньше проявляется активация веществ. Время между активацией смеси и началом неизотермического синтеза, а также температура во время такой задержки — дополнительные варьируемые па-

раметры при анализе влияния механоактивации на скорость химической реакции.

Избыточная энергия в единице объема складывается из избыточных энергий веществ, умноженных на их объемные доли:

$$\varphi = v_A \varphi_A + v_B \varphi_B + v_F \varphi_F. \quad (1)$$

Следуя [3], будем полагать, что уменьшение избыточной энергии в реагирующей смеси проходит по двум независимым каналам: путем нормализации структуры и в результате химического взаимодействия.

Структурные несовершенства после механоактивации чрезвычайно разнообразны, что затрудняет выбор кинетики нормализации структуры. В дальнейшем будем полагать, что релаксацию структурных несовершенств можно описать одним эффективным кинетическим соотношением вида [7] $dg/dt = -gL_0[-(E_L - ag)/RT]$, где g — структурное несовершенство, L_0 , E_L — предэкспонент и энергия активации, a — коэффициент, T — температура, R — универсальная газовая постоянная. В соответствии с изложенным для релаксации избыточных энергий, запасенных в реагентах А и В, запишем следующие уравнения:

$$\frac{d\varphi_A}{dt} = -\varphi_A m_{A,0} \exp\left(-\frac{E_A - a_A \varphi_A}{RT}\right), \quad (2)$$

$$\frac{d\varphi_B}{dt} = -\varphi_B m_{B,0} \exp\left(-\frac{E_B - a_B \varphi_B}{RT}\right), \quad (3)$$

где E_A , E_B , $m_{A,0}$, $m_{B,0}$, a_A , a_B — энергии активации, предэкспоненты и коэффициенты.

Изменение избыточной энергии в продукте определяется ее уменьшением в результате нормализации структуры 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) реагентов. Для рассматриваемого в дальнейшем случая неизменности объема реагирующей системы, что наблюдается при равенстве плотностей веществ, объемные доли реагентов и продукта равны их массовым концентрациям. Формулы, определяющие эти величины в ходе химического превращения, имеют вид

$$v_A = C_0 - \alpha C_*, \quad v_B = (1 - C_0) - \alpha(1 - C_*), \quad v_F = \alpha. \quad (4)$$

Здесь α — текущая глубина превращения (массовая доля продукта); C_0 — массовая концентрация реагента А в исходной смеси, которая в общем случае отличается от C_* — массового содержания А в продукте, т. е. состав шихты может быть нестехиометрическим. В последнем случае конечная глубина превращения α_k не равна единице. При избытке реагента А ($C_0 > C_*$) из второго соотношения (4) при $v_B = 0$ следует $\alpha_k = (1 - C_0)/(1 - C_*)$. В случае недостатка А ($C_0 < C_*$) из первого соотношения (4) при $v_A = 0$ имеем $\alpha_k = C_0/C_*$. Необходимо отметить, что состав смеси после механоактивации может отличаться от исходного. Это связано с возможной потерей части более пластичного реагента, идущего на футеровку мелющих тел и стенок мельницы.

Доля избыточной энергии, связанной только с химическим превращением, определяется уравнением

$$\frac{d}{dt}(\varphi_F v_F) = -\frac{d}{dt}(a_{A,1}\varphi_A v_A + a_{B,1}\varphi_B v_B), \quad (5)$$

где $a_{A,1}$, $a_{B,1}$ — коэффициенты. Учитывая (4) и используя допущение о независимости каналов релаксации избыточной энергии, из которого следует, что при рассмотрении химического взаимодействия можно в (5) положить $d\varphi_A/dt = d\varphi_B/dt = 0$, найдем скорость изменения избыточной удельной энергии в продукте только в результате химической реакции:

$$\frac{d\varphi_F}{dt} = \frac{1}{\alpha} [a_{A,1}\varphi_A C_* + a_{B,1}\varphi_B (1 - C_*) - \varphi_F] \frac{d\alpha}{dt} = I_F. \quad (6)$$

В случае $a_{A,1} = a_{B,1} = 0$, т. е. когда продукт не наследует структурных несовершенств реагентов, формула (6) описывает динамику уменьшения избыточной энергии в продукте, запасенной на этапе активации, вследствие увеличения его объема. Если к тому же после активации $\alpha_0 = 0$, то $I_F = 0$.

Таким образом, полное изменение избыточной энергии в продукте определяется уравнением

$$\frac{d\varphi_F}{dt} = I_F - \varphi_F m_{F,0} \exp\left(-\frac{E_F - a_F \varphi_F}{RT}\right). \quad (7)$$

Кинетика химического реагирования

Скорость химического превращения в необратимой одностадийной реакции можно представить в виде

$$\rho \frac{d\alpha}{dt} = k_m(T) f(\alpha) S_m,$$

где $k_m(T)$ — константа, определенная как массовая скорость образования продукта на единицу площади реакционной поверхности, кг/(м²·с); $f(\alpha)$ — кинетический закон взаимодействия; ρ — плотность; S_m — удельная площадь межфазной поверхности, разделяющей реагенты, м²/м³.

В исходной смеси из частиц округлой формы с радиусами R_A , R_B и пористостью m удельная межфазная поверхность составляет незначительную часть общей удельной поверхности $S_0 = 3(1 - m)[C_0/R_A + (1 - C_0)/R_B]$. После механоактивации, в результате которой образуются структурные элементы в виде двухслойных дисков, в смеси той же пористости удельная площадь поверхности определяется по формуле $S_m = (1 - m)/d$. Это выражение отражает основной фактор увеличения удельной поверхности — уменьшение характерного размера структурного элемента. При других формах структурных элементов результат будет отличаться только коэффициентом. Используя это соображение, уравнение химической кинетики перепишем в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) S, \quad (8)$$

где $S = (R_A + R_B)/d$ — безразмерная удельная поверхность реакции; $k(T) = k_m(T)/[\rho(R_A + R_B)] = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 , E — эффективные константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции.

В гетерогенных системах с масштабом гетерогенности, превышающим молекулярно-кинетический размер ($\approx 10^{-9}$ м), скорость химического взаимодействия контролируется массопереносом реагентов к межфазной границе, где происходит химическое превращение. В этом случае константу скорости реакции можно записать через коэффициент диффузии: $k(T) = D(T)/d^2$, здесь толщина диска выступает в качестве характерного диффузионного размера. Таким образом, в диффузионном приближении скорость реакции пропорциональна $1/d^3$.

С уменьшением масштаба гетерогенности длительность массопереноса снижается и определяющая роль переходит к скорости химической реакции на межфазной границе. В обоих случаях эффективная энергия активации хими-

ческого взаимодействия зависит от структурных характеристик веществ:

$$E = E_0 - a_E \varphi_E, \quad (9)$$

где E_0 — энергия активации химического превращения в случае равновесной структуры твердых реагентов и продукта; a_E — коэффициент; φ_E — избыточная энергия, влияющая на химическое превращение. Если скорость химического превращения лимитируется диффузией в слое продукта, то $\varphi_E = \varphi_F$; если контролируется скоростью реакции на межфазной границе А–F, то $\varphi_E = \varphi_A + \varphi_F$, а на границе раздела В–F $\varphi_E = \varphi_B + \varphi_F$. При макроскопическом описании поправку в энергию активации будем задавать без детализации механизма и кинетики химической реакции в виде $\varphi_E = \varphi$.

Тепловой баланс реагирующей системы

Распространение тепла вдоль горящего образца в адиабатическом приближении описывается уравнением

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\rho \frac{\partial \alpha}{\partial t} - a_\varphi \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (10)$$

где c — теплоемкость; λ — теплопроводность; x — координата; $\partial \varphi / \partial t$ — скорость изменения избыточной энергии; a_φ — коэффициент, характеризующий степень тепловой релаксации избыточной энергии. Необходимые для решения (10) начальные и граничные условия определяются условиями организации синтеза.

Приведенная система уравнений, вспомогательные соотношения и условия составляют математическую модель, описывающую горение предварительно активированной бинарной безгазовой смеси.

Из этой модели можно получить частные случаи, имеющие самостоятельный интерес. Если активирован только один реагент (А), то $\varphi_{B,0} = \varphi_{F,0} = 0$ и из модели исключаются уравнения (3), (7), а из соотношений (1), (4) следует $\varphi_0 = C_0 \varphi_{A,0}$. В этом случае d — характерный размер активированного реагента, $d + R_B$ — диффузионный масштаб, $S = (R_A + R_B)/(d + R_B)$. Если активированный реагент (А) взаимодействует с газом, в модели надо положить $C_0 = C_* = 1$, $\varphi_{B,0} = \varphi_{F,0} = 0$ и исключить уравнение (3). Если частичное реагирование с глубиной превращения α_0 произошло на этапе механоактивации, то $\varphi_0 = (1 - \alpha_0)\varphi_{A,0} + \alpha_0\varphi_{F,0}$. Масштаб гетерогенности — d , $S = R_A/d$.

СТАЦИОНАРНОЕ ГОРЕНИЕ

В системе координат, связанной с движением фронта справа налево со скоростью u , в уравнениях (2), (3), (6)–(8), (10) следует перейти от временной координаты к пространственной, для чего необходима замена $t = x/u$.

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

$$\theta = \frac{E_0}{RT_b^2}(T - T_b), \quad \theta_0 = \frac{E_0}{RT_b^2}(T_0 - T_b),$$

$$\xi = \frac{xuc\rho}{\lambda}, \quad \psi = \frac{\varphi}{RT_b}, \quad \psi_{A,B,F,E} = \frac{\varphi_{A,B,F,E}}{RT_b},$$

$$\gamma = \frac{cRT_b^2}{E_0 Q}, \quad \gamma_* = \frac{cT_b \rho}{E_0},$$

$$\omega^2 = \frac{u^2 c \rho}{\lambda k(T_b)}, \quad \beta = \frac{RT_b}{E_0},$$

$$\mu_{A,B,F} = \frac{m_{A,B,F}(T_b)}{k(T_b)}, \quad \varepsilon_{A,B,F} = \frac{E_{A,B,F}}{E_0}.$$

В качестве масштабной температуры выбрана адиабатическая температура горения неактивированной стехиометрической смеси: $T_b = T_0 + Q/c$ (T_0 — начальная температура). В принятых обозначениях система уравнений и граничные условия к ней принимают следующий вид:

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{a_\varphi}{\gamma} \frac{d\alpha}{d\xi} - \frac{a_\varphi}{\gamma_*} \frac{d\psi}{d\xi}, \quad (11)$$

$$\frac{d\alpha}{d\xi} = \frac{S}{\omega^2} \exp \frac{\theta + a_E \psi_E}{1 + \beta\theta} f(\alpha), \quad (12)$$

$$\frac{d\psi_A}{d\xi} = -\frac{\psi_A \mu_A}{\omega^2} \exp \frac{\theta \varepsilon_A + a_A \psi_A}{1 + \beta\theta}, \quad (13)$$

$$\frac{d\psi_B}{d\xi} = -\frac{\psi_B \mu_B}{\omega^2} \exp \frac{\theta \varepsilon_B + a_B \psi_B}{1 + \beta\theta}, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_F}{d\xi} = & \frac{1}{\alpha} [a_{A,1} \psi_A C_* + a_{B,1} \psi_B (1 - C_*) - \\ & - \psi_F] \frac{d\alpha}{d\xi} - \frac{\psi_F \mu_F}{\omega^2} \exp \frac{\theta \varepsilon_F + a_F \psi_F}{1 + \beta\theta}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \xi = 0: \quad \theta = \theta_0, \quad \alpha = \alpha_0, \quad \psi_A = \psi_{A,0}, \\ \psi_B = \psi_{B,0}, \quad \psi_F = \psi_{F,0}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\xi = \infty: \quad d\theta/d\xi = 0, \quad \alpha = \alpha_k, \quad \psi_A = \psi_B = \psi_F = 0.$$

Динамика полной избыточной энергии описывается выражением

$$\psi = (C_0 - \alpha C_*)\psi_A + [(1 - C_0) - \alpha(1 - C_*)]\psi_B + \alpha\psi_F. \quad (17)$$

Температура адиабатического разогрева

$$\theta_b = \theta_0 + \frac{1}{\gamma}(\alpha_k - \alpha_0) + \frac{a_\varphi}{\gamma_*}\psi_0, \quad (18)$$

где ψ_0 — начальная избыточная энергия смеси, которая вычисляется из (17) с учетом условий (16).

Кроме традиционных для макроскопической кинетики параметров β , γ математическая модель (11)–(17) содержит ряд новых. Большое число параметров — естественная издержка макроскопического описания. Варьирование параметров при исследовании модели позволяет выявить большинство характерных эффектов и закономерностей. Для качественного рассмотрения процесса некоторые из параметров можно оценить и задать заранее.

Чувствительность скорости реакции к температуре β положим равной 0,08, а степень теплонакопления от химической реакции $\gamma = 0,1$.

Коэффициенты $a_{A,B,F}$, характеризующие влияние избыточной энергии в веществе на энергию активации структурных превращений, примем равными и обозначим a_0 . Величина a_0 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).

Параметры $\mu_{A,B,F}$ выражают отношение скоростей релаксации структуры к скорости химической реакции при масштабной температуре. Не умаляя общности анализа, примем их равными и будем варьировать в широком диапазоне: $0 \leq \mu < 10^5$.

Отношения энергий активации структурных превращений к энергии активации химической реакции характеризуют величины $\varepsilon_{A,B,F}$, которые будем считать одинаковыми и изменять в интервале $\varepsilon = 0 \div 10$.

Коэффициенты $a_{A,1}$ и $a_{B,1}$, определяющие долю избыточной энергии, перешедшей в продукт вместе с реагентами, примем равными и будем менять от 0 (продукт не наследует структурных несовершенств реагентов) до 1 (вся избыточная энергия реагентов переходит в продукт).

В соответствии с принятыми допущениями $\beta\psi = \varphi/E_0$. Поэтому для выбранного β значения избыточных безразмерных энергий меняются от десятков (начальные значения) до нуля (полная релаксация).

Параметр γ_* (аналог параметра γ) характеризует степень теплонакопления системы в результате релаксационных процессов и варьирует в пределах $\gamma_* = 1 \div 10^3$.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система уравнений (11)–(16) с учетом принятых упрощений и введением замены $q = d\theta/d\xi$ решалась методом «стрельбы» [8], существо которого состоит в нахождении такого значения ω , которое удовлетворяет следующим условиям: в исходной смеси (на «холодном» конце)

$$\theta = \theta_*: \quad q = (\theta_* - \theta_0); \quad \alpha = \alpha_0; \quad \psi_A = \psi_{A,0};$$

$$\psi_B = \psi_{B,0}; \quad \psi_F = \psi_{F,0};$$

$$\begin{aligned} \psi = \psi_0 = (C_0 - \alpha C_*)\psi_{A,0} + \\ + [1 - C_0 - \alpha_0(1 - C_*)]\psi_{B,0} + \alpha_0\psi_{F,0}, \end{aligned}$$

в продуктах (на «горячем» конце)

$$\theta = \theta_b: \quad q = 0, \quad \alpha = \alpha_k, \quad \psi = 0, \quad (19)$$

где θ_* — так называемая «температура обрезки» [8], ниже которой скорости химической реакции и структурных превращений пренебрежимо малы по сравнению со значениями при температурах горения. Точность вычисления скорости горения определялась разностью $\omega_1 - \omega_2$, где ω_1 отвечает условию на «горячем» конце $q > 0$, $\alpha = \alpha_k$, $\psi = 0$, а ω_2 — условию $q < 0$, $\alpha \neq \alpha_k$, $\psi \neq 0$. В расчетах использовался критерий $\omega_1 - \omega_2 < 10^{-4}$. Точность попадания в особую точку, заданную условиями (19), контролировалась также по разнице температур $|\theta_b - \theta_{br}|$, где θ_{br} — температура, найденная при вычислении ω . Во всех расчетах разница температур не превышала 5 %.

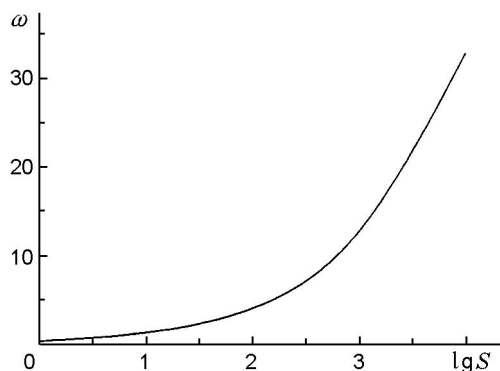


Рис. 1. Зависимость скорости горения от удельной межфазной поверхности реакции, $\psi_0 = 0$

Влияние предварительной механоактивации на скорость волны синтеза — результат действия нескольких противоположно направленных факторов. С одной стороны, увеличение реакционной поверхности, активация реагентов и выделение избыточной энергии, запасенной на этапе механоактивации, с другой — частичное химическое превращение, снижающее энергетические возможности системы. Проявление этих факторов зависит от типа системы, условий организации механоактивации и синтеза. В экспериментах указанные величины, а также характеристики синтеза (температура и скорость горения) определяются в виде зависимостей от времени активации. Как отмечалось выше, время активации — параметр, характеризующий действие конкретного технологического устройства, что затрудняет не только сопоставление теоретических результатов с экспериментальными, но и сопоставление опытных данных различных авторов. Наиболее корректным при исследовании макрокинетики двухэтапного синтеза является определение зависимостей его характеристик (температуры, скорости, глубины превращения и др.) от физико-химических характеристик смеси после активации: запасенной энергии, размеров частиц и слоев «микрочастиц», удельной поверхности, глубины превращения. В полном объеме таких экспериментальных исследований пока нет. Это обстоятельство, а также принятые упрощения позволяют проводить сопоставление опытных данных с результатами моделирования только на качественном уровне.

Если на этапе механоактивации химиче-

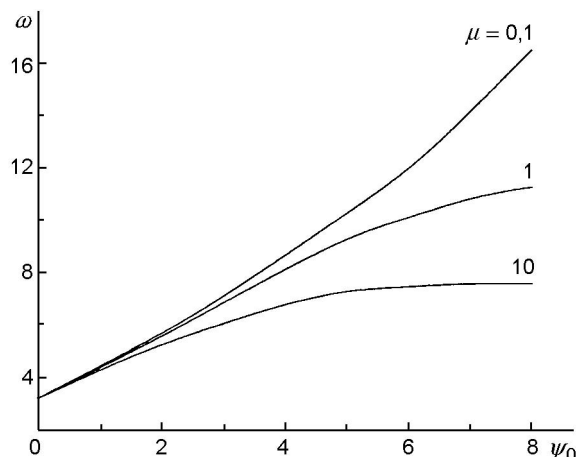


Рис. 2. Зависимость скорости горения от избыточной энергии смеси:

$\psi_{\Lambda,0} = \psi_{B,0}$, $C_0 = C_*$, $a_E = a_\varphi = 1$, $\gamma_* = 1000$, $\alpha_0 = 0$, $a_0 = 1$, $a_1 = 0$, $S = 100$

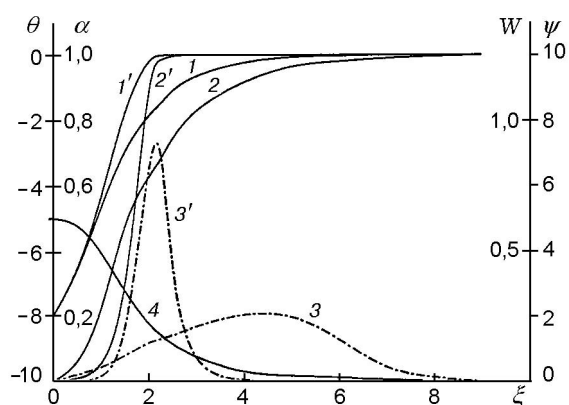


Рис. 3. Структуры волны горения активированной (1-4) и неактивированной (1'-3') смеси:

1, 1' — температура, 2, 2' — глубина превращения, 3, 3' — скорость тепловыделения (W), 4 — избыточная энергия, $\psi_{\Lambda,0} = \psi_{B,0} = 5$, $C_0 = C_*$, $a_E = a_\varphi = 1$, $\gamma_* = 1000$, $\alpha_0 = 0$, $a_0 = 1$, $a_1 = 0$, $S = 1000$, $\mu = 1$

ского превращения не произошло, то предварительная обработка конденсированных реагентов всегда увеличивает скорость синтеза, так как в отсутствие химического взаимодействия все остальные факторы интенсифицируют реагирование. Зависимости основной характеристики синтеза в волновом режиме — скорости горения — от параметров предварительно активированной гетерогенной системы представлены на рисунках. Видно монотонное возрастание скорости горения с ростом межфазной поверхности реакции (рис. 1) и избыточной энер-

гии (рис. 2). Увеличение скорости фронта обусловлено перестройкой его структуры (рис. 3). У активированных систем заметное химическое взаимодействие начинается при более низких температурах. Максимум скорости тепловыделения также смещен в область низких температур, он меньше, чем для неактивированных систем, а само тепловыделение «размазано» по волне горения. Температура растет медленней, имеется зона догорания. То есть структура волны горения активированных систем отвечает структуре волны горения с широкой зоной реакции [9]. Этот вывод не зависит от вида кинетической функции и наблюдается во всех случаях, когда энергия активации химической реакции определена соотношением (9). Превращение запасенной избыточной энергии в тепловую еще больше интенсифицирует химическое превращение и увеличивает скорость горения.

Химическое реагирование на первом этапе исключено, если активируется один реагент в инертной среде. При активации смеси реагентов или одного реагента в активном газе избежать химического взаимодействия невозможно. Поэтому пренебречь глубиной превращения можно только при малых временах активации. В общем случае увеличение доли продукта со временем механообработки снижает эффективность предварительного этапа из-за уменьшения калорийности системы. Это обстоятельство определяет экстремальный характер опытных зависимостей температуры горения, а с ней и скорости фронта от времени механоактивации [4, 10–13].

Следует отметить также, что изменение химического состава существенно отражается на удельной поверхности активируемой шихты. По данным [6] зависимости удельной поверхности и выделяемого тепла от времени активации для смеси $Mo + 2Si$ имеют куполообразный вид. Падающие ветви соответствующих зависимостей отражают заметное химическое превращение в смеси и обусловленное этим изменение реологических параметров вещества, а вместе с ними удельной поверхности (и размера) слоистых «микрокомпозитов». Экстремальная зависимость наблюдалась также для размера частиц от времени активации титана в воздушной среде [14]: резкое уменьшение диаметра частиц при малых временах активации сменялось его последующим ростом. Как изменяется внутреннее строение «микро-

композитов» при уменьшении удельной поверхности и росте конгломератов, в частности, как изменяются толщины слоев, неизвестно, а вот при отдельной активации реагентов увеличение размера при длительной механообработке приводит к пассивации химического реагирования на этапе синтеза из-за увеличения масштаба массопереноса. Это замечание относится как к системам «твердое — твердое», в которых реагенты (или один из них) активировались отдельно продолжительное время, так и к системам «твердое — активный газ».

Тепловыделение, обусловленное релаксацией запасенной избыточной энергии, может достигать 20 % химического тепловыделения [15, 16]. Оно частично компенсирует снижение тепловыделения в результате химического превращения, произошедшего на этапе активации. По этой причине максимальная температура горения активированной смеси соответствует некоторой глубине превращения, отличной от нуля. Увеличение времени выдержки между этапами активации и синтеза сопровождается нормализацией структуры и релаксацией запасенной энергии. На зависимости скорости горения от времени активации этот эффект проявляется в смещении максимума скорости горения в область меньших времен активации по сравнению со случаем «свежеактивированной» смеси.

В зависимости от условий активации, ее интенсивности и свойств веществ после механообработки могут реализоваться различные соотношения между запасенной избыточной энергией, площадью реакционной поверхности и глубиной превращения. Это, как показывают специально проведенные расчеты для различных сочетаний определяющих факторов α_0 , γ_* , ψ_0 , S , приводит к особенностям в зависимостях скорости горения и максимальной температуры от времени активации, в том числе качественным, в частности, изменению взаимного расположения максимумов скорости горения и температуры. В экспериментальной практике различное местоположение максимума температуры относительно максимума скорости горения при разной интенсивности активации выявлено в [12, 13].

Структура волны горения в качественном отношении определяется избыточной энергией: чем она больше, тем шире зона химических превращений. Длительная выдержка между этапами активации и синтеза снижает из-

быточную энергию; максимум скорости тепло-выделения смещается в область максимальной температуры; структура фронта с широкой зоной реакции трансформируется в структуру с узкой зоной реакции. Вид структур фронта аналогичен изображенным на рис. 3. Снижение начала интенсивного реагирования в активированных системах отмечено во всех исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
2. Болдырев В. В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983.
3. Бутягин Ю. П. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 12. С. 1031–1043.
4. 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.
5. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2001. V. 10, N 2. P. 109–132.
6. Егорычев К. Н., Курбаткина В. В., Левашов Е. А. Перспективы применения механического активирования низкоэкзотермических материалов для синтеза композиционных материалов СВС-технологией // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1996. № 6. С. 49–52.
7. Бивер М. Б. О термодинамике и кинетике возврата // Ползучесть и возврат. М.: Гос. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1961. С. 21–61.
8. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
9. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка: ИСМАН, 1992.
10. Воюев С. И., Маслов В. М., Полетаев С. В. Механоактивация воспламенения и горения порошка титана // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 3. С. 18–22.
11. Итин В. И., Монасевич Т. В., Братчиков А. Д. Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан — никель // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 48–51.
12. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Боханов Б. Б. и др. 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.
13. Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Боханов Б. Б. и др. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 60–68.
14. Шафирович Е. Я., Рослякова О. В. Влияние механообработки порошка титана на характеристики взрыва его аэрозвеси // Инж.-физ. журн. 1993. Т. 65, № 4. С. 399–402.
15. Вьюшков Б. В., Левашов Е. А., Ермилов А. Г. и др. Об особенностях влияния предварительной механической активации шихты на параметры СВС-процесса, структуру и свойства многокомпонентного кермета марки СТИМ-5 // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 63–67.
16. Ермилов А. Г., Сафонов В. В. и др. Оценка доли запасенной энергии при предварительной механической активации энергии с помощью рентгенографии // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2002. № 3. С. 48–53.

Поступила в редакцию 13/IV 2004 г.