

Model of Synthesis Processes in Reacting Powder Compacts of Ti–Al, Ti–C Types under Shock Loading

V. N. LEYTSIN and M. A. DMITRIEVA

УДК 536.25; 541.1

Модель процессов синтеза в реагирующих порошковых компактах типа Ti–Al, Ti–C при ударном нагружении

В. Н. ЛЕЙЦИН, М. А. ДМИТРИЕВА

Томский государственный университет,
проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

E-mail: leitsin@ftf.tsu.ru

Аннотация

Методами компьютерного моделирования исследованы механизмы процессов синтеза и механохимические реакции в динамически нагруженном слое порошковой смеси, способной к безгазовому самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС). В рамках модели реагирующей порошковой среды рассмотрены связанные задачи ударного уплотнения, установления теплового баланса, фильтрации расплава легкоплавкого компонента и макрокинетики химических превращений. Учитывается наличие макроскопической структуры концентрационной неоднородности исходной порошковой смеси, возможность механической активации реагирующих компонентов в процессе ударного сжатия и модификация параметров состояния и структуры на всех этапах синтеза. Пластическая деформация кристаллической структуры и разрушение поверхностных слоев порошковых частиц считаются определяющими факторами механической активации. Использована модель реакционной ячейки аррениусового типа с переменными макрокинетическими параметрами. Энергия активации реагирующей смеси считается линейной функцией от работ пластической деформации и разрушения поверхностных слоев частиц. Значение предэкспоненциального множителя согласуется со степенным законом реакционной диффузии. Порошковое тело представлено модельной системой порошковых компонентов с заданными структурными параметрами, физическими и химическими характеристиками; структура порошкового слоя – модельной регулярной структурой ячеек концентрационной неоднородности. В вычислительном эксперименте рассмотрены порошковые смеси типа Ti–Al и Ti–C, предварительно спрессованные до заданного значения средней пористости. Исследованы факторы, определяющие изменение реакционной способности реагирующей порошковой среды в процессе механического нагружения, а также эффекты формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами.

ВВЕДЕНИЕ

Рассматриваются реагирующие порошковые среды, способные к безгазовым экзотермическим химическим превращениям [1]. Интенсивное механическое воздействие на реагирующие компоненты или смеси приводит к повышению реакционной способности (механоактивации) за счет пластической деформации кристаллической структуры и удаления оксидных и адсорбированных слоев с поверхности частиц порошковой смеси [2, 3]. Твердофазный режим, возможный после механической активации, позволяет сохранить

структуру материала, заданную на стадии формирования исходного порошкового компакта, динамическое компактирование реагирующих порошковых смесей, обеспечивающее уплотнение и условия реализации химических превращений; дает явные технологические преимущества.

Современная механика деформируемых реагирующих порошковых сред развивается на стыке математического моделирования, механики порошковых материалов, механики реагирующих сред, микромеханики композиционных материалов, теории тепло- и массообмена, горения и химической кинети-

ки. В основу моделирования положена следующая концепция моделирования физико-химических процессов в реагирующих порошковых средах [4]:

1. Гетерогенный порошковый материал, сформированный из смеси реагирующих компонентов и инертного наполнителя, обладает макроскопической структурой неоднородности концентраций компонентов и удельного объема пор.

2. Механическое воздействие на порошковую смесь реагирующих компонентов может повысить ее реакционную способность.

3. Возможно уплотнение порошкового материала типа Ti-C, тугоплавкий каркас которого обладает низкой сопротивляемостью сдвиговым нагрузкам, сопровождающееся сменой механизма внутреннего трения порошковой среды вследствие плавления поверхностного слоя одного из реагирующих компонентов уже на первых этапах нагружения.

4. Предварительное прессование порошковой смеси обеспечивает образование связей между частицами, поэтому к моделированию механического поведения порошкового тела применим подход механики деформируемого твердого тела.

5. Прогрев, вызванный экзотермичностью химических превращений, может определять фазовые переходы и плавление. В последнем случае реагирующая порошковая среда представляется твердофазным каркасом, насыщенным расплавом легкоплавкого компонента.

6. Расплав легкоплавкого компонента порошковой смеси может перемещаться в пористом твердофазном каркасе под действием градиента порохового давления, обеспечивая конвективный тепло- и массопереносы.

7. Макрокинетика безгазовых экзотермических превращений представляется многоуровневой моделью реакционной ячейки аррениусового типа. Считается, что возможные очаги превращений распределены по объему реакционной ячейки пропорционально стехиометрической доле реагирующих компонентов и инициируются в момент достижения критического значения параметра реакционной активности.

Реальное порошковое тело представляет модельной гетерогенной смесью реагирующих компонентов с инертным наполнителем,

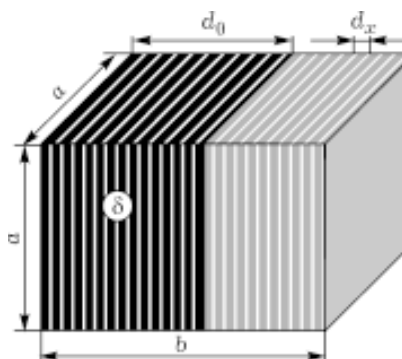


Рис. 1. Ячейка концентрационной неоднородности. Обозн. см. в тексте.

обладающей детерминированными структурными параметрами, физическими и химическими характеристиками. Считается, что физико-механические свойства частиц компонентов могут быть представлены соответствующими материальными функциями, известными для массивных образцов (от температуры, пористости и др.). Исходная структура порошкового тела характеризуется размерами частиц и их агрегатов, их расположением, концентрацией компонентов и пористостью.

Исследуется поведение слоя порошкового материала, нагруженного в поперечном направлении макроскопически плоским импульсом заданной амплитуды и длительности. В каждый момент времени в сечениях реагирующего порошкового тела, перпендикулярных направлению нагружения, характеристики механохимических процессов, эффективные параметры состояния среды, концентрационные и фазовые характеристики структуры считаются постоянными. Такой подход позволяет ставить задачу моделирования физико-химических процессов в одном главном направлении – в глубь порошкового слоя.

Реагирующий слой моделируется последовательностью реакционных ячеек с толщиной микрослоя d_x , каждая из которых представляет собой элемент макроскопической структуры концентрационной неоднородности реагирующей порошковой смеси (рис. 1). Смесь, имеющая заданную в среднем концентрацию компонентов, неоднородна по объему ячейки периодичности с размерами $a \times a \times b$. Концентрационная неоднородность задается изменением концентрации компонентов в направлении b , в предположении, что заданная доля легко-

плавкого компонента δ сконцентрирована у левой грани ячейки $a \times a$ в части размером d_0 , определяемым характерным размером агломератов частиц. Для заданного характера функций распределения объемных концентраций компонентов смеси (ступенчатого или параболического сплайна, например) параметр b/a может служить характеристикой моделируемой макроскопической структуры концентрационной неоднородности.

Построена схема математического моделирования, учитывающая связанность кинетики химических превращений с процессами механической модификации порошкового компакта при динамическом уплотнении, фазовых переходов материалов компонентов, установления теплового баланса, конвективного массопереноса. В качестве средних макроскопических параметров нагружения предлагается использовать известные параметры конечного состояния пористой среды за фронтом макроскопически плоского ударного импульса [5]. На микроскопическом уровне механическое поведение порошковой среды исследуется в рамках модели единичной ячейки Нестеренко [6], которая применяется на каждом шаге по времени и покомпонентно [7].

Используется энергетический метод оценки процессов динамической модификации. Термодинамика ударного сжатия порошкового тела представляется соотношениями для средних величин диссипированной энергии при пластическом и вязком течении компонентов, энергии движения при схлопывании пор, работ разрушения поверхностных слоев порошковых частиц. Разница между удельной энергией сжатия и удельной энергией, диссипируемой на пластическое деформирование, представляет собой микрокинетическую энергию, которая расходуется на очищение поверхностных контактных слоев частиц, их диспергирование и, возможно, вязкое уплотнение порошкового материала. Считается, что каждый момент действия импульса механической нагрузки приходится на порошковую среду с текущими значениями пористости, температуры, концентрационно-фазовых и других параметров состояния. Возможность реализации различных механизмов уплотнения оценивается по достижению пороговых значений пластических деформаций компонентов, давлений ударного импульса и наличия внутрен-

ней энергии деформируемой порошковой системы, поглощенной на шаге нагружения [7].

Работа, совершенная при разрушении поверхностных слоев частиц, обеспечивает активацию реагирующих компонентов порошковой смеси, а также в дополнение к работе пластической деформации частиц определяет источники тепла в уравнениях теплового баланса.

Задача теплового баланса позволяет оценить теплосодержание каркаса порошковой среды и фильтрующейся жидкой фазы во всех сечениях порошкового слоя с учетом фазовых переходов материала компонентов, теплопроводности, наличия источников тепла химической и механической природы, конвективного теплообмена между каркасом и потоком жидкой фазы, теплопроводности неподвижной жидкой фазы [8].

При моделировании конвективного массопереноса жидкофазного компонента капиллярными силами, силами Архимеда, капиллярного осмоса и т. п. можно пренебречь. Предлагается рассматривать вынужденную фильтрацию жидкой фазы под действием термокапиллярных сил и поровых давлений во время действия импульса механической нагрузки с учетом несущей способности твердофазного каркаса, которая определяется зависимостью эффективного предела текучести от температуры. В насыщенной пористой среде пренебрегается вязкими напряжениями в жидкой фазе, силами инерции, пульсационным переносом импульса и кинетической энергией пульсационного движения. С учетом этого из закона сохранения импульса следует связь между скоростью фильтрации жидкой фазы и градиентом давления в насыщенной пористой изотропной среде, соответствующая линейному закону Дарси [9]. Задача фильтрации расплава легкоплавкого компонента рассмотрена для двух смежных микрослоев порошкового тела.

Макрокинетическое уравнение для скорости химических превращений $\partial z / \partial t$ представляется произведением аррениусовской функции температуры на функцию торможения $\varphi(z)$ от глубины превращений, которая определяется типом реакции [10]

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k_0 \exp(-E_a / RT) \varphi(z)$$

В модели реакционной ячейки предэкспоненциальный множитель k_0 считается структурно-зависимым и определяется для всего представительного объема с учетом его деформации, а параметр энергии активации E_a считается локальным и определяется на микроуровне процессами активизации исходных компонентов в микрообъемах смеси. Вид макрокинетической функции торможения определяется на микроуровне типом реакции в каждый момент времени в зависимости от фазового и концентрационного состояний микрослоя. Учитывается возможность протекания реакций по типам твердофазных химических превращений компонентов и в присутствии жидкой фазы.

С учетом того, что толщина образовавшегося слоя продукта реакции удовлетворяет степенному закону реакционной диффузии,

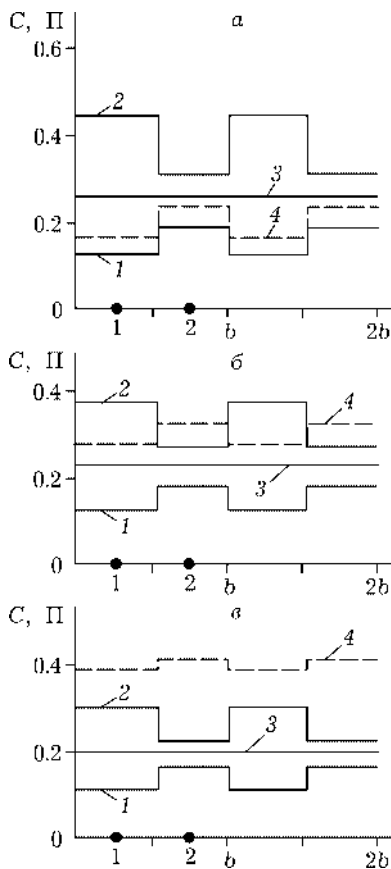


Рис. 2. Распределение исходных концентраций компонентов смеси Ti + Al + 33.3 % TiAl₃ и удельного объема пор по толщине слоя из двух реакционных ячеек для различных значений исходной пористости P_0 ($b/a = 1.5$): 0.2 (а), 0.3 (б), 0.4 (а); 1 – Ti, 2 – Al, 3 – TiAl₃, 4 – П; на оси абсцисс отмечены точки, в которых наблюдается модификация параметров реакционной ячейки в процессе механического нагружения.

предэкспоненциальный множитель считается зависящим от размера элемента структуры концентрационной неоднородности [4]: $k_0 = k/b^n$, где k – значение k_0 для реакционной ячейки единичной толщины, n – порядок степенного закона [11].

Изменение реакционной способности порошковой смеси при механическом воздействии учтено заданием параметра энергии активации химических превращений в виде линейной функции от работ, совершенных в процессе механоактивации [4]:

$$E_a = E_0 - H(P - P_i^*)\alpha_i A_i$$

Здесь E_0 – энергия активации при отсутствии механического воздействия; H – функция Хевисайда; P_i^* – критические значения давления ударного импульса P , определяющие включение того или иного механизма активации; α_i – параметры, определяющие вклад работы механического воздействия A_i , изменяющей реакционную способность смеси по i -му механизму.

Коэффициенты α_i и k – это согласующие параметры модели реакционной ячейки реагирующего порошкового материала, определяемые при моделировании лабораторных экспериментов.

Условие реакционной эквивалентности состояний реагирующей смеси, различающихся значениями энергии активации в момент запуска химических превращений, можно рассмотреть в виде равенства параметров реакционной активности [4]:

$$\beta = \frac{E_a}{RT} = \frac{E_0}{RT_0} = B$$

Здесь T_0 – экспериментально определяемая температура запуска химических превращений, отвечающая значению энергии активации E_0 .

Связанность решений всех рассмотренных задач достигается итерационным уточнением всех параметров модели в каждый момент времени.

Исследованы факторы, определяющие изменение реакционной способности реагирующей порошковой среды в процессе механического нагружения. Исследования проводятся для модельной порошковой системы Ti–Al с инертным наполнителем TiAl₃. Рассмотрена ступенчатая функция распределе-

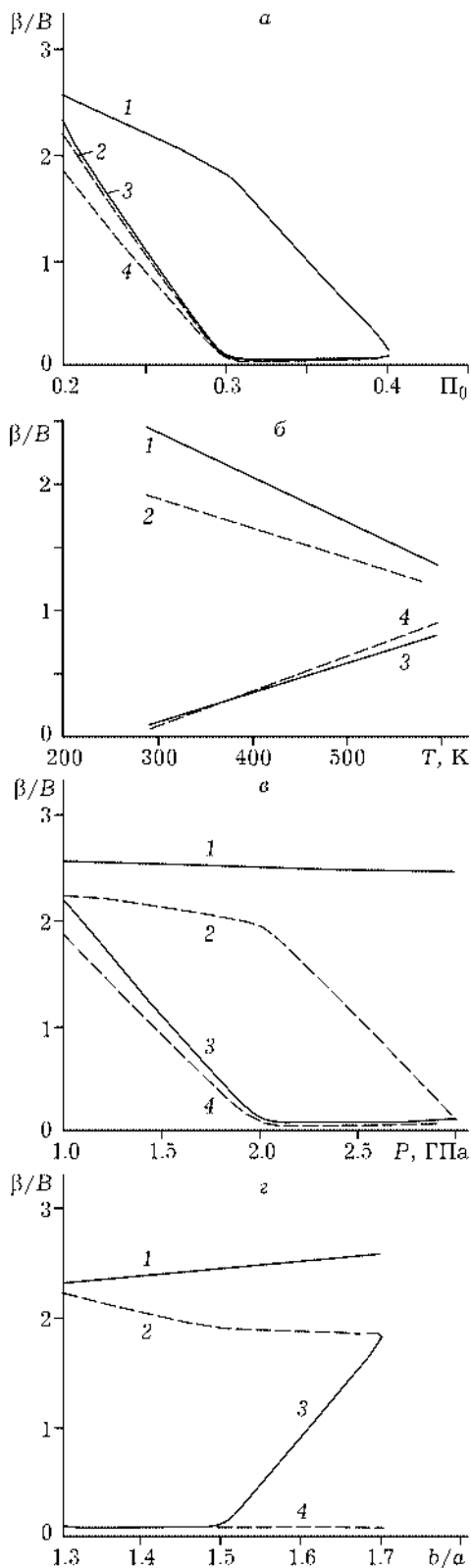


Рис. 3. Зависимости относительного параметра реакционной активности от параметров модели реагирующей порошковой среды: а - $P = 2$ ГПа, $T = 293$ К, b/a : 1.3 (1, 2), 1.7 (3, 4); б - $b/a = 1.5$, $P = 2$ ГПа, Π_0 : 0.2 (1, 2), 0.4 (3, 4); в - $b/a = 1.5$, $T = 293$ К, Π_0 : 0.2 (1, 2), 0.4 (3, 4); г - $P = 2$ ГПа, $T = 293$ К, Π_0 : 0.2 (1, 2), 0.4 (3, 4).

ния концентраций компонентов модельной порошковой смеси (рис. 2).

На рис. 3 приведены результаты прогноза относительного параметра реакционной активности β/V в зависимости от пористости и температуры исходного порошкового компакта, амплитуды ударного импульса и параметра концентрационной неоднородности в микрослоях реакционной ячейки, отвечающим точкам наблюдения 1 (сплошные кривые) и 2 (штриховые кривые). Значение $\beta/V = 1$ отвечает критерию запуска химических превращений.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Степень механической активации является локальной характеристикой микрообъемов реакционной ячейки.

2. Возможная степень механической активации уменьшается с ростом температуры порошковой смеси.

3. С увеличением исходной пористости реагирующей порошковой среды возможная степень механической активации возрастает до некоторого предельного значения.

4. Параметры структуры концентрационной неоднородности (размеры элемента структуры, степень неоднородности концентрации компонентов и удельный объем пор) являются определяющими факторами повышения реакционной способности реагирующей смеси вместе с величиной амплитуды динамического воздействия.

Материалы с размерами морфологических элементов менее 100 нм хотя бы в одном направлении обладают необычной атомно-кристаллической решеткой и проявляют уникальные свойства [12]. Малая величина кристаллитов, представляющих морфологические элементы нанокристаллических материалов, определяет большую объемную долю границ, приграничных областей и тройных стыков зерен. Формирование кристаллитов в процессе пластического деформирования ультрадисперсных порошковых смесей определяет высокий уровень напряжений и дефектов. Снижение размера зерна до нанометрических значений приводит к возрастанию твердости и предела текучести в 4-5 раз в интервале температур от 10 К до температуры Дебая. Теплоемкость нанопорошков в этом интерва-

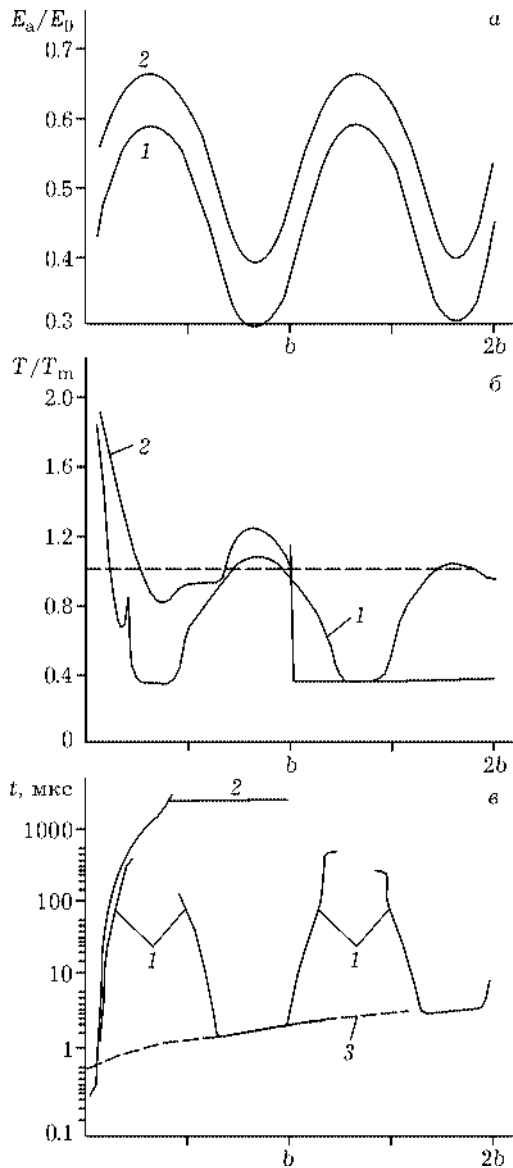


Рис. 4. Результаты вычислительного эксперимента по оценке эффектов формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами. Обозн. см. в тексте.

ле температур в 1.2–2 раза больше теплоемкости массивных материалов [13].

Будем считать, что при достижении предельной степени пластической деформации ультрадисперсного реагирующего компонента порошковой смеси в микрослое реакционной ячейки размер частиц в одном направлении становится менее 100 нм и образующиеся частицы продукта химических превращений имеют размеры того же порядка. С этого момента в качестве материальных функций и констант используем параметры, характерные для наноструктурного состояния.

Результаты вычислительного эксперимента приведены на рис. 4. Рассмотрен образец порошковой смеси Ni + Al + 33 % NiAl с начальной температурой $T_0 = 293$ К и размерами частиц $d = 4.5$ мкм, предварительно спрессованной до достижения удельного объема пор $\Pi_0 = 0.3$. На всех графиках кривые 1 отвечают результатам эксперимента, учитывающего возможность формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами, а результаты, представленные кривыми 2, получены без учета формирования наноструктур.

Среди эффектов формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами можно отметить: 1) возможность достижения большей степени механической активации; 2) смену режима механохимических превращений; 3) повышение интенсивности химических превращений; 4) понижение температуры ударного синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфология агломератов реагирующей смеси, получаемых в механических аппаратах и описанная в [14], и достигаемая степень механической активации подобны структуре и реакционным свойствам реагирующего порошкового слоя, модифицированного в процессе ударного нагружения. Продукты механической активации в планетарной мельнице меняют свою морфологию. В процессе многоциклового механической обработки в планетарной мельнице порошковые частицы исходных реагентов образуют плотные слоистые композитные агломераты, претерпевая значительные пластические деформации и диспергирование. Это позволяет объяснить anomalously низкие значения температуры и высокие скорости твердофазного горения реагирующих порошковых систем Ni–Al, Ni–Ti, Ni–Si и ряда других после механической активации реакционной смеси в энергонапряженной планетарной мельнице [14].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования РФ и CRDF

в рамках программы BRNE (проект № 016-02) и гранта Президента РФ (№ МК-599.2004.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. Г. Мержанов, *ЖФХ*, 3, 44 (1983) 6.
- 2 С. С. Бацанов, *ФГВ*, 32, 1 (1996) 115.
- 3 М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, А. П. Барина, Н. З. Ляхов, *Химическая физика процессов горения и взрыва: XII Симпозиум по горению и взрыву, 11-15 сентября 2000, Черногловка, 2000, т. I, с. 90.*
- 4 В. Н. Лейцин, *Вестн. Том. гос. ун-та*, 5 (2001).
- 5 В. Г. Щетинин, *Shock Waves in Condensed Matter*, A. L. Birukov *et al.* (Eds.), St. Petersburg, 1998, p. 186.
- 6 В. Ф. Нестеренко, *Импульсное нагружение гетерогенных материалов*, Наука, Новосибирск, 1992.
- 7 В. Н. Лейцин, М. А. Дмитриева, *Вычисл. технологии*, 7, 2 (2002) 198.
- 8 М. А. Дмитриева, В. Н. Лейцин, *Изв. вузов. Физика*, 3 (1999) 57.
- 9 Р. В. Гольдштейн, В. М. Ентов, *Качественные методы в механике сплошных сред*, Наука, Москва, 1989.
- 10 В. В. Александров, М. А. Корчагин, В. В. Болдырев, *Докл. АН СССР*, 292, 4 (1987) 879.
- 11 Л. Н. Лариков, *Металлофизика и новейшие технологии*, 16, 9 (1994) 3.
- 12 Р. А. Андриевский, А. М. Глезер, *Физика металлов и металловедение*, 89, 1 (2000) 91.
- 13 А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нанокристаллические материалы*, Физматлит, Москва, 2001.
- 14 М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, А. П. Барина, Н. З. Ляхов, *ДАН*, 372, 1 (2000) 40.