

УДК 536.46+541.124

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПРЕДВАРИТЕЛЬНО АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ 3Ni + Al

О. В. Лапшин, В. К. Смоляков

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск, overlap@mail.ru

В макроскопическом приближении построена математическая модель теплового взрыва и синтеза продуктов в механоактивированной смеси 3Ni + Al. Показано, что активация исходных компонентов существенно увеличивает скорость образования интерметаллида Ni₃Al. С использованием экспериментальных данных определены теплофизические и кинетические константы процесса.

Ключевые слова: порошковая смесь, механическая активация, Ni₃Al, тепловой взрыв.

DOI 10.15372/FGV20170507

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе интерметаллида Ni₃Al обладают высокой стойкостью к окислению, жаростойкостью, прочностью и используются как конструкционные материалы с высокими эксплуатационными свойствами. Синтезировать составляющую таких сплавов — фазу Ni₃Al — можно из порошков никеля и алюминия в режиме теплового взрыва. Для активации взаимодействия эффективно использование предварительной механической активации (МА) исходной смеси [1]. В процессе механической обработки смеси происходят измельчение реагентов, формирование из них механокомпозигов и образование дефектной структуры порошков, в которой аккумулируется часть затрачиваемой механической энергии [2].

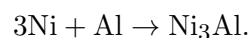
В настоящей работе исследуется математическая модель теплового взрыва и синтеза Ni₃Al в предварительно механоактивированной смеси порошков никеля и алюминия. Основная цель — выяснить возможности макроскопического описания процесса, условия реализации такого способа синтеза, определить его характеристики и оценить кинетические параметры. Для верификации модели и получения численных оценок параметров использовались результаты экспериментов [3].

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривается образец, сформованный из предварительно активированной смеси 3Ni + Al. Образец нагревается внешним

источником энергии постоянной мощности, в результате образуется конечный продукт реакции Ni₃Al.

Примем следующие допущения: различие плотностей исходной смеси и продукта не учитывается; синтез конечного продукта описывается одной брутто-реакцией



Механоактивация системы 3Ni + Al

Динамику МА в изотермическом приближении процесса можно описать следующими зависимостями [2, 4]:

соотношение для относительной межфазной реакционной поверхности

$$F(S) = K\mu_{0\text{Ni}}\mu_{0\text{Al}}\frac{t^2}{2}, \quad (1)$$

уравнение для скорости изменения избыточной энергии компонентов

$$\frac{d\varphi_i}{dt} = I_i - \varphi_i^0 y_i \exp\left(-\frac{U_i - \chi_i \varphi_i^0}{RT}\right), \quad (2)$$

$$\varphi_i = \varphi_i^0 [1 - e(T - T_{L,i})], \quad i = \text{Ni}, \text{Al}.$$

Здесь t — время; $\mu_{0\text{Ni}} = \delta/(1 + \delta)$, $\mu_{0\text{Al}} = 1/(1 + \delta)$ — исходные объемные доли реагентов Ni и Al в смеси; $\delta = m_{0\text{Ni}}\rho_{\text{Al}}/(m_{0\text{Al}}\rho_{\text{Ni}})$; $m_{0\text{Ni}}$, $m_{0\text{Al}}$ — исходные массовые доли никеля и алюминия; ρ_{Ni} , ρ_{Al} — плотности никеля и алюминия; K — коэффициент агломерации исходных

частиц реагентов в механокомпозиты; T — текущая температура; $T_{L,i}$ — температура плавления; L_i — скорость накопления избыточной энергии в i -м компоненте; U_i — энергия активации релаксации избыточной энергии реагента i ; χ_i — коэффициент; R — универсальная газовая постоянная; y_i — предэкспонент; φ_i — избыточная энергия реагента i ; φ_i^0 — избыточная энергия компонента i до температуры фазового перехода; $e(T - T_{L,i}) = \begin{cases} 0, & T < T_{L,i}, \\ 1, & T \geq T_{L,i}, \end{cases}$ ($i = \text{Al}, \text{Ni}$) — функция Хэвисайда.

Начальные условия:

$$t = 0: F(S) = 0, \quad \varphi_{\text{Ni}} = 0, \quad \varphi_{\text{Al}} = 0. \quad (3)$$

Синтез в предварительно механоактивированной системе $3\text{Ni} + \text{Al}$

В приближении равномерного распределения температуры в образце уравнение сохранения энергии представим следующим образом:

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{m_i H_i} \right) = \overline{W}, \quad i = \text{Al}, \text{Ni}, \text{Ni}_3\text{Al}, \quad (4)$$

где H_i — энтальпия вещества; $\overline{W} = W/\rho$; W — скорость передачи энергии образцу внешним источником; ρ — плотность. Массовые концентрации компонентов в реагирующей смеси

$$m_{\text{Ni}} = c_0(1 - \alpha), \quad m_{\text{Al}} = (1 - c_0)(1 - \alpha),$$

$$m_{\text{Ni}_3\text{Al}} = \alpha,$$

где α — глубина превращения (массовая доля продукта в смеси); $c_0 = 3a_{\text{Ni}}/(3a_{\text{Ni}} + a_{\text{Al}})$; a_{Ni} , a_{Al} — атомные массы никеля и алюминия. Входящие в (4) энтальпии веществ при температуре T с учетом накопленных на этапе МА избыточных энергий вычисляются по формуле

$$H_i = H_i(T_0) + \varphi_i + \int_{T_0}^T c_i dT, \quad (5)$$

$$i = \text{Al}, \text{Ni}, \text{Ni}_3\text{Al},$$

где $c_i = c_i^0 + L_i \delta(T - T_{L,i})$ — теплоемкость компонента i с учетом возможного фазового перехода — плавления; c_i^0 — часть теплоемкости компонента i , не зависящая от фазового перехода; L_i — теплота плавления компонента i ;

$\delta(T - T_i) = \begin{cases} 0, & T \neq T_{L,i}, \\ \infty, & T = T_{L,i}, \end{cases}$ — δ -функция Дирака; T_0 — начальная температура.

Будем полагать, что продукт реакции не наследует содержащихся в реагентах структурных дефектов и его избыточная энергия равна нулю, т. е. $\varphi_{\text{Ni}_3\text{Al}} = 0$.

В пренебрежении различием теплоемкостей исходной смеси и продукта, уравнение (5) можно переписать следующим образом:

$$\begin{aligned} & [\bar{c} + (1 - c_0)L_{\text{Al}}(1 - \alpha)\delta(T - T_{L,\text{Al}}) + \\ & + c_0(1 - \alpha)L_{\text{Ni}}\delta(T - T_{L,\text{Ni}}) + \\ & + \alpha\delta(T - T_{L,\text{Ni}_3\text{Al}})] \frac{dT}{dt} = \\ & = [Q + (1 - c_0)L_{\text{Al}}e(T - T_{L,\text{Al}}) + \\ & + c_0L_{\text{Ni}}e(T - T_{L,\text{Ni}}) - \\ & - L_{\text{Ni}_3\text{Al}}e(T - T_{L,\text{Ni}_3\text{Al}})] \frac{d\alpha}{dt} - \frac{d\varphi}{dt} + \overline{W}. \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь $Q = -H_{\text{Ni}_3\text{Al}}(T_0)$ — тепловой эффект реакции образования интерметаллида Ni_3Al ; $\bar{c} = (1 - c_0)c_{\text{Al}}^0 + c_0c_{\text{Ni}}^0$ — теплоемкость исходной смеси; $e(T - T_{L,\text{Ni}_3\text{Al}}) = \begin{cases} 0, & T < T_{L,\text{Ni}_3\text{Al}}, \\ 1, & T \geq T_{L,\text{Ni}_3\text{Al}}; \end{cases}$ φ — избыточная энергия смеси, представляющая собой сумму избыточных энергий реагентов:

$$\varphi = (1 - c_0)(1 - \alpha)\varphi_{\text{Al}} + c_0(1 - \alpha)\varphi_{\text{Ni}}. \quad (7)$$

Интегрируя (6), получаем формулу для расчета температуры синтеза интерметаллического соединения:

$$\begin{aligned} T = T_0 + \frac{Q}{\bar{c}} \alpha - (1 - c_0)(1 - \alpha) \frac{L_{\text{Al}}}{\bar{c}} e(T - T_{L,\text{Al}}) - \\ - c_0(1 - \alpha) \frac{L_{\text{Ni}}}{\bar{c}} e(T - T_{L,\text{Ni}}) - \\ - \alpha \frac{L_{\text{Ni}_3\text{Al}}}{\bar{c}} e(T - T_{L,\text{Ni}_3\text{Al}}) + \frac{\varphi_0 - \varphi}{\bar{c}} + \frac{\overline{W}}{\bar{c}} t. \quad (8) \end{aligned}$$

Входящие в \bar{c} величины c_i являются средними теплоемкостями, которые определялись по формуле

$$c_i = \int_{T_0}^{T_m} c_i(T) dT / (T_m - T_0).$$

Скорость химического превращения исходной смеси в продукт реакции запишем в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(S)f(\alpha)k_0 \times \exp \left[-\frac{E - (\chi_{Ni}c_0\varphi_{Ni}^0 + \chi_{Al}(1-c_0)\varphi_{Al}^0)}{RT} \right], \quad (9)$$

где $f(\alpha)$ — кинетический закон, k_0 — предэкспонент, E — энергия активации. Здесь предполагается, что плавление компонентов не оказывает влияния на вид функции f и кинетические константы. Для коэффициентов χ_{Al} , χ_{Ni} имеем следующие соотношения:

$$\chi_{Ni} = 1, \chi_{Al} = 1: T < T_{L,Al};$$

$$\chi_{Ni} = 1, \chi_{Al} = 0: T_{L,Al} \leq T < T_{L,Ni};$$

$$\chi_{Ni} = 0, \chi_{Al} = 0: T \geq T_{L,Ni}.$$

Релаксация избыточной энергии реагентов на стадии синтеза описывается зависимостями (2) при $I_{Al} = I_{Ni} = 0$.

Начальные условия:

$$t = 0: T = T_0, \alpha = 0. \quad (10)$$

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Примем $I_{Ni} = I_{Al} = I$, $f(\alpha) = 1$. Пренебрегая релаксацией избыточной энергии на стадии предварительной МА, интегрируя (2), имеем

$$\varphi_{Al} = \varphi_{Ni} = \varphi_0 = It_a. \quad (11)$$

Оценка кинетических и теплофизических параметров

Значения исходных параметров, а также зависимости $c_{Ni}^0(T)$ и $c_{Al}^0(T)$ взяты из работ [3, 5, 6]: $\bar{c} = 830.5$ Дж/(кг·К), $a_{Ni} = 58.7$, $a_{Al} = 26.7$, $\rho_{Ni} = 8900$ кг/м³, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, $T_{L,Ni} = 1726$ К, $T_{L,Al} = 933.5$ К, $T_{L,Ni_3Al} = 1663$ К, $L_{Ni} = 3 \cdot 10^5$ Дж/кг, $L_{Al} = 3.9 \cdot 10^5$ Дж/кг, $L_{Ni_3Al} = 7.8 \cdot 10^4$ Дж/кг, $\mu_{0Al} = 0.33$, $\mu_{0Ni} = 0.67$; $c_0 = 0.87$, $\alpha_{1k} = 0.4$, $\bar{W}/\bar{c} = 0.5$ К/с, $T_0 = 300$ К.

В [3] найдена часть тепловыделения от релаксации избыточной энергии в результате отжига при времени предварительной МА исходной смеси $t_a = 180$ с: $\varphi_0(180) = 9.7 \cdot 10^4$ Дж/кг.

Это составляет 13 % теплоты образования продукта химического взаимодействия Ni_3Al [7]: $Q = 7.6 \cdot 10^5$ Дж/кг.

Используя (11), оценим скорость накопления избыточной энергии:

$$I = \frac{\varphi_0(t_a)}{t_a} = \frac{\varphi_0(180)}{180} = 539 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{с}). \quad (12)$$

Далее, учитывая, что согласно [3] максимальная температура теплового взрыва T_m в предварительно механоактивированной смеси $3Ni + Al$ меньше температур плавления фаз Ni и Ni_3Al , интегрируя (6) с учетом принятых выше допущений и пренебрегая химическим превращением на стадии нагрева (до температуры воспламенения смеси T_{ign}), а на стадии синтеза не учитывая вклада от внешнего источника энергии, имеем

$$T_m(t_a) \approx T_{ign}(t_a) + \frac{Q}{\bar{c}} + \frac{\Delta\varphi(t_a)}{\bar{c}}, \quad (13)$$

где $\Delta\varphi(t_a)$ — избыточная энергия, оставшаяся в системе к моменту воспламенения.

Результаты обработки экспериментальных данных [3] с использованием уравнения прямой (13) в координатах t_a и $\Delta T = T_m - T_{ign}$ методом наименьших квадратов представлены на рис. 1. Комплекс Q/\bar{c} определяли по точке пересечения прямой с осью ординат. Было показано, что зависимость $\Delta\varphi(t_a)$ хорошо аппроксимируется формулой

$$\Delta\varphi(t_a) = I_{\Delta\varphi}t_a. \quad (14)$$

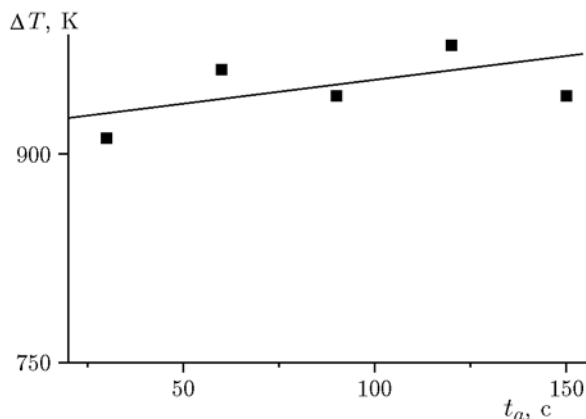


Рис. 1. Определение параметров Q и I по результатам обработки экспериментальных данных [3] для предварительно механоактивированной системы $3Ni + Al$

Величину $I_{\Delta\varphi}/\bar{c}$ находили по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс на рис. 1. Отсюда $Q = 7.64 \cdot 10^5$ Дж/кг, $I_{\Delta\varphi} = 150$ Дж/(кг·с). Данное значение теплового эффекта реакции образования интерметаллида Ni₃Al практически совпадает с приведенным в работе [7].

Полученные результаты позволяют предположить, что на стадии нагрева системы до ее воспламенения продукт не образуется, а выделение тепла происходит за счет релаксации избыточной энергии. В этом случае тепловыделение в результате отжига структурных несовершенств на стадии нагрева системы можно оценить по формуле

$$\varphi^* = \varphi_0 - \Delta\varphi. \quad (15)$$

Проведем оценку кинетических параметров Kk_0 и E . Будем считать, что в точке воспламенения выполняется условие равенства теплоприходов от внешних и внутренних источников:

$$[Q + \Delta\varphi(t_a)]Kk_0\mu_{0Ni}\mu_{0Al}\frac{t_a^2}{2} \times \exp\left(-\frac{E - \Delta\varphi(t_a)}{RT_{ign}(t_a)}\right) \approx \bar{W} + \frac{1}{\bar{c}}\frac{\partial\varphi}{\partial t}(t_a). \quad (16)$$

Уравнение (16) выполняется только для механоактивированной смеси при всех $t_a > 0$. Без МА в исходной смеси сферических частиц активное химическое взаимодействие начинается после появления расплава.

В правую часть выражения (16) добавлен член, отвечающий за релаксацию избыточной

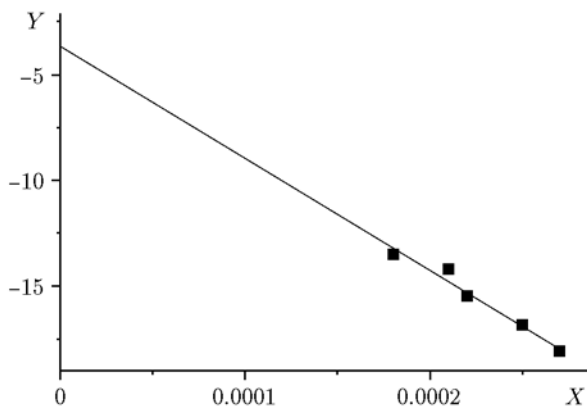


Рис. 2. Определение параметров E и Kk_0 по результатам обработки в координатах спрямления экспериментальных данных [3] по синтезу в предварительно механоактивированной системе $3Ni + Al$

энергии в результате отжига. Определим входящую в (16) величину $\frac{\partial\varphi}{\partial t}$ в момент воспламенения. Для этого, проинтегрировав уравнение энергии без учета химической реакции на стадии нагрева, получаем

$$T_{ign} - T_0 = \bar{W}t_* + \frac{\varphi^*}{\bar{c}}. \quad (17)$$

Отсюда находим время воспламенения

$$t_* = \frac{T_{ign} - T_0 - \varphi^*/\bar{c}}{\bar{W}}. \quad (18)$$

Далее вычисляем среднюю скорость нагрева системы за счет отжига дефектов до ее воспламенения:

$$\begin{aligned} \bar{w}(t_a) &= \frac{\varphi^*}{\bar{c}t_*} = \frac{\bar{W}\varphi^*}{\bar{c}[T_{ign}(t_a) - T_0] - \varphi^*} = \\ &= \frac{\bar{W}(I - I_{\Delta\varphi})t_a}{\bar{c}[T_{ign}(t_a) - T_0] - (I - I_{\Delta\varphi})t_a}. \end{aligned} \quad (19)$$

В (16) проведем замену

$$\frac{1}{\bar{c}}\frac{\partial\varphi}{\partial t}(t_a) = -\bar{w}(t_a). \quad (20)$$

Прологарифмировав (16) с учетом (20), в конечном итоге получаем уравнение для линии в координатах (X, Y) :

$$Y = \ln(Kk_0) - EX, \quad (21)$$

где $X = \frac{1}{RT_{ign}}$,

$$Y = \ln\left[\frac{2[\bar{W} - \bar{w}(t_a)]}{(Q + I_{\Delta\varphi}t_a)\mu_{0Ni}\mu_{0Al}t_a^2} \exp\left(-\frac{I_{\Delta\varphi}t_a}{RT_{ign}}\right)\right].$$

На рис. 2 представлен результат обработки экспериментальных данных [3] методом наименьших квадратов. Как видно, прямая линия (21) хорошо аппроксимирует результаты эксперимента. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс определяет энергию активации $E = 52593$ Дж/моль, а точка ее пересечения с осью ординат — параметр $\ln(Kk_0) = -3.72$ или $Kk_0 = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-3}$. Найденная в работе путем решения обратной задачи энергия активации $E = 52593$ Дж/моль меньше соответствующих значений для твердофазной диффузии, найденных другими исследователями.

Этот результат — следствие различия условий реакций в активированных и неактивированных системах. Основная причина — формирование чистого контакта между реагентами, облегчающего химическое взаимодействие. Полученное значение E — оценка эффективной энергии активации в случае взаимодействия чистых реагентов.

Вклад избыточной энергии, запасенной во время предварительной МА в течение $t_a = 180$ с, в общий тепловой эффект реакции синтеза, согласно [3], не превышает 13 %. С учетом релаксации части избыточной энергии на стадии инертного нагрева, эффективная энергия активации, характеризующая непосредственно образование продукта в механоактивированной смеси, уменьшается на 10.3 %.

Численное решение задачи

Система уравнений (1), (2), (6)–(9) с начальными условиями (3), (10) и принятыми выше допущениями решалась по схеме Эйлера 1-го порядка точности.

На рис. 3 представлены зависимости параметра $k_0F(S)$ (кривая 1) и запасенной избыточной энергии φ_0 (кривая 2) в исходной порошковой смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ от времени предварительной МА. Можно констатировать, что с ростом длительности МА за счет увеличения межфазной поверхности в образовавшихся механокомпозитах значение $k_0F(S)$ также возрастает.

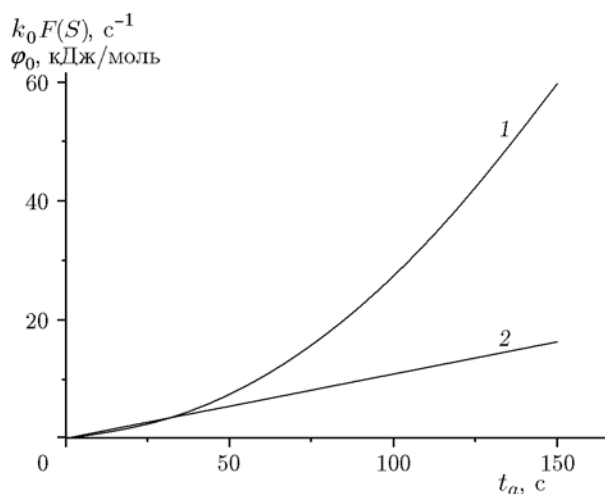


Рис. 3. Теоретические зависимости параметра $k_0F(S)$ (кривая 1) и запасенной избыточной энергии (кривая 2) в порошковой смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ от времени механоактивации

Динамику температуры, глубины химического превращения, избыточной энергии на стадии теплового взрыва предварительно механоактивированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ иллюстрирует рис. 4. На термограммах имеется изотермический участок, соответствующий процессу плавления алюминия.

Видно, что с увеличением длительности предварительной МА вследствие повышения реакционной способности смеси происходит снижение времени синтеза и длительности фазового перехода, а также наблюдается уменьшение температур начала и завершения реакции, T_* и T_m соответственно.

Отметим, что на экспериментальных термограммах теплового взрыва в предварительно активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ не обнаружено изотермических участков плавления [3, 8, 9]. Данный факт можно объяснить как погрешностью экспериментальной методики, так и нестационарностью теплового взрыва, реализующегося в неоднородном температурном поле. В этом случае фазовый переход может осуществиться в режиме Стефана, который протекает за счет тепла из высокотемпературных участков волны горения без изотермического плато на термограмме. Еще одна причина — первичное превращение вещества (образование растворов) на стадии МА, вследствие чего количество чистого алюминия в смеси может значительно уменьшиться либо исчезнуть совсем.

В то же время экспериментально полученные в [3] значения T_* и T_m хорошо соответствуют теоретическим расчетам. Можно также констатировать, что медленная релаксация избыточной энергии за счет отжига структурных дефектов на стадии инертного нагрева сменяется быстрой нормализацией структуры непосредственно на стадии синтеза в условиях интенсивного образования продукта реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В макроскопическом приближении разработана математическая модель синтеза в режиме теплового взрыва в механически активированной системе $3\text{Ni} + \text{Al}$. Установлено, что предварительная механоактивация исходных компонентов смеси интенсифицирует последующее химическое превращение, вследствие чего температура воспламенения и максимальная температура синтеза снижаются. С использованием экспериментальных данных [3] методом обратной задачи найдены теплофизические и

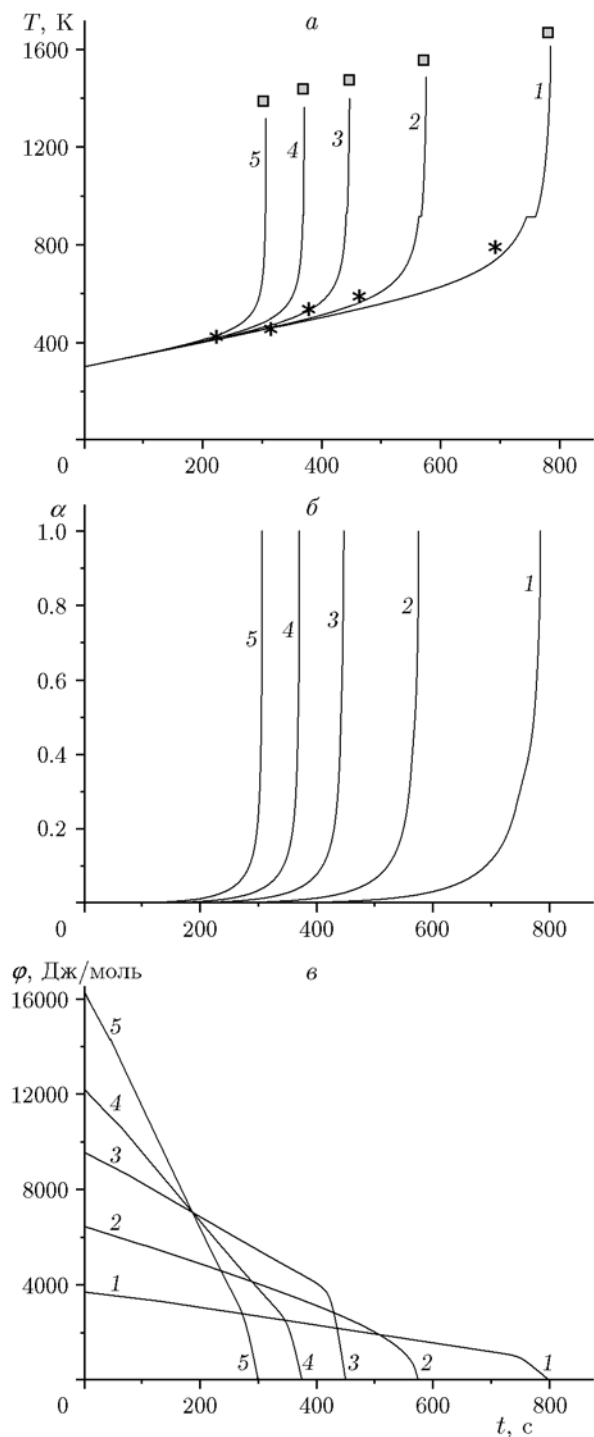


Рис. 4. Численные расчеты динамики температуры (а), глубины химического превращения (б), избыточной энергии (в) в условиях теплового взрыва смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ при различном времени предварительной механоактивации:

t , с: 1 — 30, 2 — 60, 3 — 90, 4 — 120, 5 — 150; звездочки и квадраты — соответственно значения T_* и T_m из экспериментов [3]

термокинетические константы, определяющие механохимический синтез в системе $3\text{Ni} + \text{Al}$. Численные расчеты удовлетворительно соответствуют результатам экспериментов [3]. Полученные результаты свидетельствуют о применимости макрокинетического подхода [2] для исследования неизотермического синтеза в механоактивированных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. — 2-е изд. — Новосибирск: Наука, 1986.
2. Смоляков В. К., Лапшин О. В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. — Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2011.
3. Корчагин М. А. Теплового взрыва в механически активированных низкокалорийных составах // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 5. — С. 77–86.
4. Лапшин О. В., Смоляков В. К. Формирование слоистой структуры механокомпозигов при измельчении бинарной смеси // Хим. физика и мезоскопия. — 2013. — Т. 15, № 2. — С. 272–278.
5. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во ТГУ, 1989.
6. Смитлз К. Дж. Металлы: справочник. — М.: Металлургия, 1980.
7. Физические величины: справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
8. Корчагин М. А., Филимонов В. Ю., Смирнов Е. В., Ляхов Н. З. Теплового взрыва механически активированной смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 48–53.
9. Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Smirnov A. A., 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. — N 19. — P. 833–840.

Поступила в редакцию 1/VI 2016 г.,
в окончательном варианте — 14/II 2017 г.