

ВЛИЯНИЕ СТАДИИ НАГРЕВА НА УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ НИКЕЛЯ С АЛЮМИНИЕМ

О. В. Лапшин, В. Е. Овчаренко

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055 Томск

В математической модели высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения при учете процесса зародышеобразования на границе раздела разнородных компонентов возможно невыполнение условий воспламенения исходной порошковой смеси чистых элементов по механизму Н. Н. Семенова.

Общим недостатком известных математических моделей экзотермического превращения порошковой смеси чистых элементов в интерметаллическое соединение в режиме ее горения является то, что эти модели не учитывают процесс формирования реакционной поверхности между разнородными компонентами на стадии воспламенения. Химическую реакцию образования новых фаз на этом этапе взаимодействия исходных компонентов крайне трудно зафиксировать экспериментально. С момента образования поверхности раздела начинается этап интенсивного превращения исходной порошковой смеси в интерметаллические продукты, который уже можно экспериментально регистрировать [1–4]. При этом интенсивность фазовых превращений во многом определяется состоянием реагирующей поверхности. В работах [5, 6] было показано, что процесс зародышеобразования интерметаллической фазы в порошковой смеси никеля с алюминием может существенно влиять на продолжительность периода и температуру воспламенения исходной порошковой смеси. В настоящей работе дан детальный анализ этой проблемы для случая нагрева порошковой смеси внешним источником.

Уравнение теплового баланса исходной порошковой смеси чистых элементов на стадии ее воспламенения для малой полноты превращения при равномерном прогреве образца внешним источником энергии можно записать в виде

$$C_v \frac{dT}{dt} = Q\rho \frac{D_0}{r_0^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + W \frac{S}{V} - \frac{\alpha S_p(T - T_0)}{V}, \quad (1)$$

$$T(0) = T_0,$$

где V , S , S_p — объем, площадь поперечного сечения и площадь поверхности образца соответственно; C_v , ρ — объемная теплоемкость и плотность смеси; T — температура смеси; T_0 — начальная температура смеси, равная температуре окружающей среды; t — время; α — коэффициент теплоотдачи; Q — тепловой эффект реакции; D_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации образования интерметаллического соединения; R — газовая постоянная; r_0 — дисперсность порошковой среды; W — мощность внешнего источника нагрева.

Полагая значение параметра Франк-Каменецкого $\beta = RT_0/E$ малым, перепишем уравнение (1) в безразмерных переменных:

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \exp\theta + q - \omega\theta, \quad \theta(0) = 0, \quad (2)$$

где

$$\theta = \frac{E(T - T_0)}{RT_0^2}, \quad \tau = \frac{t}{t^*}, \quad \omega = \frac{\alpha S_p t^*}{VC_v}$$

— безразмерные температура, время и коэффициент теплоотдачи соответственно;

$$t^* = \frac{C_v RT_0^2 \exp(E/RT_0) r_0}{Q\rho D_0 E}$$

— характерное время процесса;

$$q = \frac{WSEt^*}{VRT_0^2 C_v}$$

— безразмерная мощность источника нагрева.

Критические условия воспламенения данной порошковой смеси можно записать в виде [7]

$$\frac{d}{d\theta} \frac{d\theta}{d\tau} = 0, \quad \frac{d\theta}{d\tau} = 0 \quad (3)$$

или

$$q = \omega(\ln \omega - 1), \quad \theta_{ign}^* = 1 + q/\omega = \ln \omega, \quad (4)$$

где θ_{ign}^* — критическая температура воспламенения.

Согласно Н. Н. Семенову [8] в случае, когда параметры нагрева порошковой смеси превышают критические значения, температурой воспламенения можно считать температуру, при которой равны теплоприходы от внутренних и внешних источников. Тогда

$$\exp \theta_{ign} = q - \omega \theta_{ign}, \quad (5)$$

где θ_{ign} — температура воспламенения.

Перейдем к рассмотрению влияния зародышеобразования новой фазы на стадии воспламенения на температуру воспламенения исходной порошковой смеси.

Согласно [9, 10] уравнение роста зародыша новой фазы можно записать в виде

$$\frac{d\varphi}{dt} = K \exp \left(- \frac{U}{RT} \right), \quad (6)$$

где $\varphi = \delta/\delta^*$ — относительный размер зародыша; δ и δ^* — текущий и критический размеры зародыша соответственно; K — предэкспоненциальный множитель; U — энергия активации зародышеобразования. В безразмерных параметрах это уравнение имеет вид

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = k \exp \sigma \theta, \quad (7)$$

где $\sigma = U/E$, $k = Kt^* \exp(-U/RT_0)$.

Поскольку тепловыделение реакции зародышеобразования интерметаллической фазы можно считать пренебрежимо малым [3], полагаем, что на стадии зародышеобразования температура порошковой смеси возрастает только за счет ее разогрева внешним источником энергии. С учетом процесса зародышеобразования интерметаллической фазы уравнение (2) принимает вид

$$\frac{d\theta}{d\tau} = q - \omega \theta \quad \text{при } \varphi < 1, \quad (8)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \exp \theta + q - \omega \theta \quad \text{при } \varphi \geq 1$$

с начальным условием $\theta(0) = 0$.

Заменяя в уравнении (7) производную по времени производной по температуре, получим

$$\frac{d\varphi}{d\theta} = \frac{k \exp \sigma \theta}{q - \omega \theta}.$$

Отсюда

$$\varphi = \int_0^{\theta} \frac{\exp \sigma \psi}{q - \omega \psi} d\psi, \quad (9)$$

где ψ — параметр интегрирования.

Условием окончания процесса зародышеобразования новой фазы ($\varphi = 1$) является равенство

$$1 = \int_0^{\theta_z} \frac{\exp \sigma \psi}{q - \omega \psi} d\psi, \quad (10)$$

где θ_z — конечная температура зародышеобразования.

Используя принцип наибольшего параметра Лапласа [11] и полагая, что $\theta_z \gg 0$, выражение (10) можно записать в виде

$$1 = \frac{k \exp \sigma \theta_z}{\sigma(q - \omega \theta_z)}. \quad (11)$$

Рассмотрим две ситуации: $\theta_z < \theta_{ign}$ и $\theta_z > \theta_{ign}$.

В первом случае реальная температура воспламенения θ_f равна значению θ_{ign} , определяемому по формуле (5). При этом воспламенение системы происходит по механизму Семенова. Также очевидно, что θ_z не может превышать температуру $\theta_h = q/\omega$, при которой абсолютные значения скоростей теплоприхода и теплоотвода равны в условиях отсутствия внутренних источников тепловыделения в порошковой системе. Поэтому $\theta_z < \theta_h$. С другой стороны, критическая температура воспламенения превышает температуру θ_h и, соответственно, конечную температуру зародышеобразования, т. е. $\theta_{ign}^* > \theta_z$. Последнее означает, что процесс зародышеобразования не влияет на критические условия воспламенения порошковой системы.

Во втором случае, когда $\theta_z > \theta_{ign}$, воспламенения по механизму Семенова не происходит. Реальная температура воспламенения θ_f здесь равна конечной температуре зародышеобразования, поскольку именно с этой температуры включаются в «работу» внутренние

источники тепловыделения, начинается интенсивный рост интерметаллической фазы, происходит срыв теплового равновесия.

Нетрудно показать, что функции

$$y_1(\theta) = \frac{k \exp \sigma \theta}{\sigma(q - \omega \theta)}, \quad y_2(\theta) = \frac{\exp \theta}{q - \omega \theta}$$

являются возрастающими при $\theta < \theta_h$. Так как $y_2(\theta_{ign}) = 1$, то при $\theta_z < \theta_{ign}$ выполняется неравенство $y_2(\theta_z) < 1$. После несложных преобразований получаем

$$\theta_z < (q - (\sigma/k)^{1/(1-\sigma)})/\omega. \quad (12)$$

Так как $y_1 = (q - (\sigma/k)^{1/(1-\sigma)})/\omega < 1$, то в конечном счете можно записать неравенство

$$\Omega = \frac{\sigma \ln(k/\sigma)\omega}{(1-\sigma)(q - (k/\sigma)^{1/(1-\sigma)})} > 1 \quad (13)$$

при $\theta_z < \theta_{ign}$. Аналогично получаем

$$\Omega = \frac{\sigma \ln(k/\sigma)\omega}{(1-\sigma)(q - (k/\sigma)^{1/(1-\sigma)})} < 1 \quad (14)$$

при $\theta_z > \theta_{ign}$.

При $\Omega > 1$ воспламенение порошковой системы идет по механизму Семенова. При $\Omega < 1$ воспламенения по механизму Семенова не происходит. В этом случае температура воспламенения равна конечной температуре зародышеобразования.

В заключение проведем оценку влияния процесса зародышеобразования на температурно-временные параметры стадии нагрева порошковой смеси 3Ni + Al внешним источником энергии постоянной мощности в отсутствие теплообмена системы с окружающей средой ($\omega = 0$). Значения термокинетических параметров для никель-алюминиевой системы были взяты из экспериментальных данных, представленных в работе [5]. Численные расчеты проводили при $\beta = 0,026$ и $\sigma = 0,5$.

В условиях отсутствия теплообмена с окружающей средой решение уравнений (6) и (14) относительно величин θ_{ign} и θ_z приводит к следующим результатам:

$$\theta_{ign} = \ln q, \quad (15)$$

$$\theta_z = \ln(\sigma q/k + 1)\sigma^{-1}. \quad (16)$$

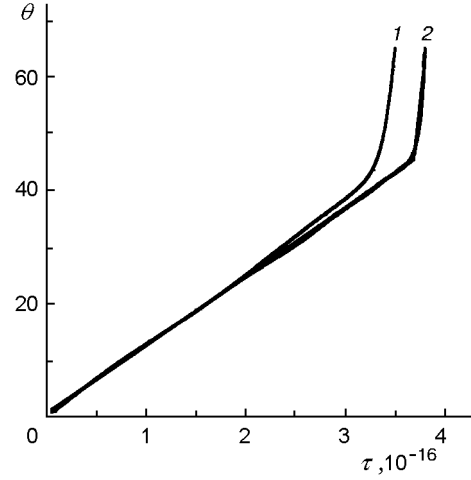


Рис. 1. Термограмма процесса воспламенения порошковой смеси 3Ni + Al:

1 — без учета периода зародышеобразования, 2 — с учетом этого периода

Отсюда

$$\Omega = q^\sigma - \sigma q/k. \quad (17)$$

Если считать, что $\theta_z \gg 0$, то равенство (17) можно переписать в виде

$$\Omega = q^{\sigma-1}k/\sigma. \quad (18)$$

Количественные оценки наглядно демонстрируют влияние периода зародышеобразования на вид термограммы воспламенения системы 3Ni + Al (рис. 1). Из рисунка видно, что без учета процесса зародышеобразования воспламенение порошковой смеси происходит по механизму Семенова (см. кривую 1) и характеризуется плавным переходом от стадии нагрева порошковой смеси к стадии теплового взрыва. В этом случае температура воспламенения θ_f соответствует значению θ_{ign} .

При учете процесса зародышеобразования температура воспламенения в системе повышается до конечной температуры зародышеобразования (см. рис. 1, кривая 2). Момент воспламенения определяется точкой излома термограммы (соответствующей началу интенсивного образования интерметаллического продукта), а не плавным переходом от стадии нагрева к тепловому взрыву. При этом увеличивается и время воспламенения порошковой смеси.

На рис. 2 приведена зависимость $q^*(k)$, определяющая область выполнения условия воспламенения порошковой системы по механизму Семенова ($\Omega > 1$) от области, в которой данное

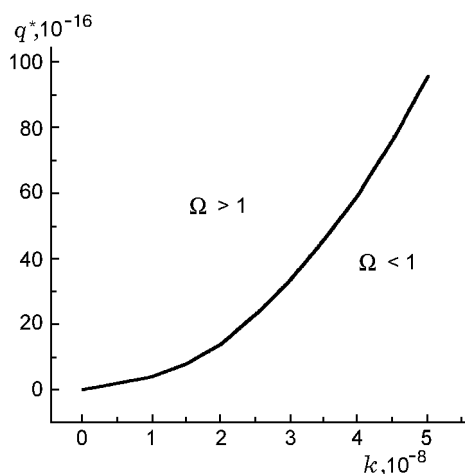


Рис. 2. Зависимость мощности источника нагрева q^* от параметра k

условие не выполняется ($\Omega < 1$). С увеличением параметра k мощность q^* увеличивается. Отметим, что параметр σ может принципиально изменять поведение кривой $q^*(k)$. Если существует система, для которой $\sigma > 1$ (энергия активации зародышеобразования больше энергии активации образования интерметаллического продукта), то, как нетрудно видеть из формулы (17), увеличение значения параметра k приводит к уменьшению мощности внешнего источника нагрева системы q^* .

На рис. 3 приведены расчетные зависимости реальной температуры воспламенения θ_f порошковой смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ от мощности внешнего источника нагрева без учета и с учетом процесса зародышеобразования. Учет зародышеобразования, начиная с некоторого значения мощности, приводит к более интенсивному повышению температуры. Такое изменение зависимости температуры воспламенения порошковой смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ от мощности внешнего источника энергии обусловлено тем, что при мощности источника нагрева, превышающей значение q^* , зародышеобразование начинает играть определяющую роль в процессе воспламенения порошковой смеси. Последнее обстоятельство приводит к тому, что температура воспламенения порошковой системы становится равной конечной температуре зародышеобразования.

Итак, процесс зародышеобразования алюминид никеля в процессе нагрева порошковой смеси никеля с алюминием не оказывает влия-

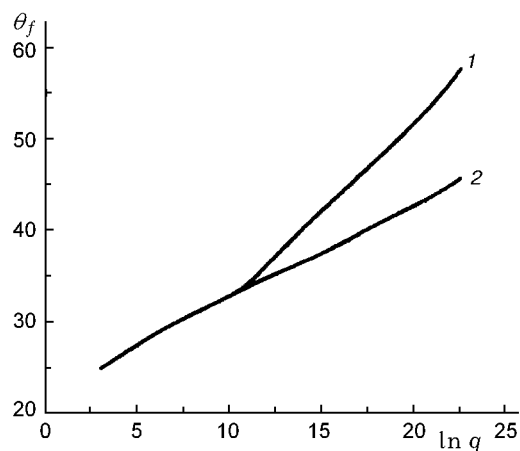


Рис. 3. Зависимость температуры воспламенения порошковой смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$ от мощности источника нагрева:

1 — с учетом зародышеобразования, 2 — без учета зародышеобразования

ния на критические условия воспламенения порошковой смеси; учет процесса зародышеобразования может привести к невыполнению условий воспламенения порошковой смеси чистых элементов по механизму Семенова. В этом случае температура воспламенения исходной порошковой смеси будет равна конечной температуре зародышеобразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Найбороденко Ю. С., Итин В. И., Белозеров Б. П., Ушаков В. П. Природа фаз и кинетика реакционной диффузии в смеси порошков никеля и алюминия // Изв. вузов. Физика. 1973. № 11. С. 34–40.
2. Архаров В. И., Баланаева Н. А. и др. Развитие представлений о механизме реакционной диффузии // Защитные покрытия на металлах. Киев, 1971. № 6. С. 5–11.
3. Дельмон Б. Кинетика гетерофазных реакций. М.: Мир, 1972.
4. Лариков Л. Н., Полищук А. В. и др. Механизм и кинетика образования и роста интерметаллических прослоек в сварных соединениях разнородных металлов. Металлофизика // Диффузионные процессы в металлах. Киев, 1969. Вып. 28. С. 5–49.
5. Лапшин О. В., Овчаренко В. Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения Ni_3Al на стадии воспламенения // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 2. С. 46–54.

6. **Лапшин О. В., Овчаренко В. Е.** Влияние инертного наполнителя на условия воспламенения порошковой смеси никеля с алюминием // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 31–33.
7. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
8. **Семенов Н. Н.** Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934.
9. **Барре П.** Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976.
10. **Физическое** металловедение / Под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968. Вып. 2.
11. **Кудрявцев Л. Д.** Курс математического анализа. М.: Высш. шк., 1981. Т. 1.

*Поступила в редакцию 14/VIII 1999 г.,
в окончательном варианте — 10/I 2000 г.*
