На правах рукописи

Кобраль Иван Владимирович

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИНАМИЧЕСКОГО УПЛОТНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ Ti-C и Zr-B

01.02.04 – механика деформируемого твердого тела

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Томск – 2006

Работа выполнена в Томском государственном университете.

Научный руководитель	доктор физико-математических наук, профессор Владимир Нояхович Лейцин
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Александр Владимирович Герасимов доктор физико-математических наук профессор Олег Иванович Черепанов

Ведущая организация – Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Защита состоится "24" ноября 2006 г. в "14-30" на заседании диссертационного совета Д 212.267.13 при Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан "20" ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д. ф.-м. н., ст. н. с. Ю.Ф. Христенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Методы порошковой металлургии являются перспективными методами получения новых конструкционных и функциональных материалов. Карбиды и бориды переходных металлов, получаемые в результате прямого синтеза из порошков исходных веществ, являются основой высокотемпературных композиционных материалов конструкционного и инструментального назначения; они перспективны для изготовления различных деталей, работающих в экстремальных условиях. Разработка методов исследования закономерностей деформирования реагирующих порошковых материалов при динамическом нагружении, обеспечивающих изучение механического поведения подобных материалов, испытывающих фазовые, структурные и химические превращения, имеет практическую значимость для развития современных технологий получения материалов и покрытий.

Исследования процессов синтеза химических соединений в дисперсных системах проводились различными группами ученых и связаны с именами А.П. Алдушина, И.П. Боровинской, В.И. Итина, М.А. Корчагина, Ю.М. Максимова, А.Г. Мержанова, Ю.С. Найбороденко, Б.И. Хайкина и др. Обнаружена возможность расплава легкоплавкого компонента реагирующей порошковой смеси. Твердофазный режим горения, позволяет сохранить структуру материала, заданную на стадии формирования исходного порошкового компакта, а также сохранить свойства отдельных элементов смеси. Однако на практике этот режим трудно осуществим, и может быть реализован только после интенсивной предварительной механической активации реакционных смесей. В порошковых системах взаимодействие химически реагирующих компонентов осуществляется в режиме послойного горения, когда реакция распространяется вдоль образца, или в режиме объемного теплового взрыва, когда взаимодействие протекает одновременно во всем объеме порошкового тела.

Во многих случаях для реализации определенного режима синтеза, а также самой возможности получения новых материалов определяющим фактором является повышение реакционной способности (механическая активация) реагирующих компонентов. Исследованию влияния механической активации на взаимодействие компонентов в различных порошковых системах с целью выяснения причин повышения реакционной способности компонентов посвящены работы Е.Г. Аввакумова, С.С. Бацанова, В.В. Болдырева, Ю. А. Гордополова, К.Н. Егорычева, Н.С. Ениколопяна, А.Г. Князевой, В.В. Курбаткиной, М.А. Мейерса, В.Ф. Нестеренко, В.С. Трофимова, А.С. Штейнберга и других. Основными факторами механической активации, при динамическом нагружении реагирующих порошковых компактов, можно считать пластическую деформацию кристаллической структуры материала порошковых частиц и удаление оксидных и адсорбированных слоев с поверхности частиц порошковой смеси.

Экспериментально установлено, что при подготовке реагирующей порошковой смеси компоненты, отличающиеся удельным весом и гранулометрическим составом, плохо смешиваются и образуют конгломераты частиц. Дальнейшее прессование порошковой смеси приводит к формированию в объеме гетерогенного порошкового материала структуры пористости. Таким образом, реагирующие порошковые среды характеризуются наличием макроскопической структуры концентрационной неоднородности.

Характерными чертами поведения реагирующих порошковых смесей, подвергнутых интенсивному механическому нагружению, являются многостадийность, многофазность и разнообразие физико-химических процессов. Поведение порошковых материалов при статическом и динамическом нагружениях изучалось в работах В.Ф. Нестеренко, М.Ю. Бальшина, П.А. Витязя, В.Г. Щетинина, Я.Е. Гегузина, А.В. Герасимова, Г.М.Ждановича, С.П. Киселева, П.В. Макарова, И.Ф. Мартыновой, Т.М. Платовой, В.В. Скорохода, В.А. Скрипняка, В.Г. Трушкова и других. В. Н. Лейциным разработана концепция моделирования механохимических процессов в реагирующей порошковой среде, позволяющая комплексно учитывать особенности исходной структуры, возможные физические механизмы тепло - и массопереноса, фазовых переходов, релаксации напряжений.

Экспериментально обнаружено, что между выходом продукта реакции в порошковой системе Ti-C и интенсивностью механического воздействия существует немонотонная зависимость. Наблюдается интервал амплитуд ударного нагружения, в котором с ростом интенсивности воздействия выход продукта реакции сначала уменьшается, а затем возрастает. Этот эффект может быть объяснен тем, что инициирование экзотермических химических превращений в процессе действия ударного импульса может приводить к локальному изменению агрегатного и фазового состояния материала компонентов порошкового тела, определяя существенный нелинейный характер ударного уплотнения. Спецификой поведения экзотермически реагирующих порошковых материалов не образующих тугоплавкий каркас, является возможность смены механизма внутреннего трения с пластического деформирования твердых порошковых частиц на вязкое уплотнение суспензии взаимодействующих твердых частиц в расплаве легкоплавкого компонента. Актуальным является построение реологической модели динамически нагруженного порошкового тела, учитывающей возможность образования суспензии твердых частиц, и методики компьютерного моделирования процессов динамического уплотнения химически реагирующих порошковых материалов Ti-C и Zr-B, учитывающей особенности поведения порошковой смеси на всех этапах механохимических превращений. Для выявления закономерностей динамического уплотнения химически реагирующего порошкового компакта необходимо исследовать влияние различных параметров на смену режима уплотнения порошкового

компакта с пластических деформаций на вязкопластические и в дальнейшем на вязкое деформирование суспензии твердых частиц.

Цель исследования:

Изучить закономерности динамического деформирования химически реагирующих смесевых материалов Ti-C (C - графит) и Zr-B со структурой в условиях термомеханического воздействия.

Научная новизна работы:

Предложена многоуровневая реологическая модель поведения химически реагирующих порошковых сред Ti-C и Zr-B, позволяющая учитывать специфику механического поведения рассмотренных химически реагирующих порошковых материалов, не образующих прочный тугоплавкий каркас при динамическом нагружении, наличие макроскопической структуры концентрационной неоднородности, механическую модификацию порошкового материала, механическую активацию реагирующих компонентов и условия запуска химических превращений, тепловые процессы, возможность фильтрации расплава легкоплавкого компонента смеси и смены механизмов внутреннего трения за счет образования суспензии твердых частиц.

Показано, что смена механизма уплотнения динамически нагруженного реагирующего порошкового компакта титан-графит с пластического деформирования на вязкопластическое и в дальнейшем на вязкое уплотнение суспензии твердых частиц реализуется только для мелкодисперсных порошковых систем и зависит от амплитуды ударного импульса и структурных параметров исходного порошкового тела.

Показано, что при динамическом нагружении порошкового компакта Zr-B, состоящего из компонент с близкими температурами плавления, наблюдается смена режима уплотнения с пластической деформации частиц на вязкое деформирование суспензии твердых частиц, так же как в порошковом компакте Ti-C.

Показано, что для реагирующей порошковой смеси Zr-B, реализации уплотнения в режиме суспензии можно избежать увеличением начальной температуры образца.

Показано, что для порошковой смеси Ti-C, состоящей из графита, не обладающего сдвиговой прочностью, и пластичного титана, а также для смеси Zr-B, состоящей из компонентов с близкими температурами плавления, при динамическом нагружении возможна смена механизма уплотнения с пластических деформаций частиц на вязкое деформирование суспензии твердых частиц в расплаве, что позволяет выделить по указанному признаку эти смеси в отдельный тип химически реагирующих поро.

Автором выносятся на защиту:

1. Модель реагирующей порошковой среды Ti-C и Zr-B, учитывающая реологическое поведение материала, условия потери несущей способности твердого тугоплавкого каркаса в динамически нагруженных деформируемых твердых химически реагирующих порошковых телах,

определяющей смену режимов уплотнения с пластических деформаций частиц на вязкое деформирование суспензии твердых частиц в расплаве.

2. Алгоритм и методика компьютерного моделирования механохимического поведения химически реагирующих порошковых материалов при динамическом нагружении, позволяющая теоретически исследовать механизмы уплотнения порошкового материала.
3. Смена режима уплотнения в порошковом материале Ti-C с пластических деформаций на вязкое уплотнение суспензии твердых частиц, в диапазоне амплитуд ударного импульса, с немонотонным характером выхода продукта реакции, является определяющим фактором механохимического поведения.
4. Для реагирующей порошковой смеси Zr-B, реализации уплотнения в режиме суспензии можно избежать увеличением начальной температуры образца.
5. Как для реагирующей порошковой смеси титана с графитом, так и для смеси циркония с бором, при динамическом нагружении возможна смена механизма уплотнения с пластических деформация частиц на вязкое деформирование суспензии твердых частиц, вследствие потери несущей способности твердофазного каркаса, что позволяет выделить эти смеси в отдельный тип по указанному признаку.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XIII Симпозиум по горению и взрыву (Черноголовка, 2005), XXVII Гагаринские чтения. Международные молодежные научные конференции. (Москва, 2001), VII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "IV Сибирская школа молодого ученого" (Томск, ТГПУ, 2001), XXXIX Международная научная студенческая конференция “ Студент и научно-технический прогресс”, Физика (Новосибирск, 2001), VI и VII Московские Международные телекоммуникационные конференции студентов и молодых ученых "Молодежь и Наука" (Москва, МИФИ, 2002, 2003, 2004, 2005), VII International Conference "Computer Aided Design of Advanced Materials and Technologies" (CADAMT' 2003) (Tomsk, Russia, 2003), III и IV Всероссийская конференция молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов» (Томск, 2000, 2001), Механика летательных аппаратов и современные материалы: VIII Всероссийская научно-техническая конференция (Томск, 2002), Девятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, ВНКСФ-9 (Красноярск, 2003), Всероссийская научно-технические конференции "Физика и химия высокоэнергетических систем" (Томск, ТГУ, 2004), Международная школа-конференция «Физика и химия наноматериалов» (Томск, 2005), Всероссийские научные конференции молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации" (Новосибирск, 2002, 2003, 2006), Вторая Всероссийская конференция молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии» (Томск, ИФПМ СО РАН, 2003), II, III, IV, V Школы-семинары «Современные

проблемы физики и технологии» (Томск, 2001, 2002, 2003, 2004) , Четвертая всероссийская конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2004), 8th WSEAS International Conference on SYSTEMS (Athens, Greece, 2004), IX Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике (Нижний Новгород, 2006), Российская школа-конференция молодых ученых «Биосовместимые наноструктурные материалы и покрытия медицинского назначения» (Белгород, 2006), International conference «Shock waves in condensed matter» (St. Petersburg, 2006).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 22 печатных работах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы; содержит 38 рисунков, 5 таблиц, библиографический список из 160 наименований – всего 153 страницы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована практическая значимость и актуальность исследуемой проблемы, сформулированы задачи исследования, перечислены новые результаты, представлены положения, выносимые на защиту, описана структура диссертации.

Первая глава посвящена обзору исследований поведения реагирующих порошковых материалов. На основе анализа результатов работ выявлены основные закономерности механохимических превращений реагирующих порошковых материалов, режимы и условия их протекания. Рассмотрены работы, посвященные исследованию механической активации порошковых материалов в условиях интенсивного механического воздействия. Рассмотрены модели уплотнения порошковых материалов и определения структурно-механических свойств порошковых компактов, получающихся в результате уплотнения и спекания порошков при ударном воздействии. Представлена концепция моделирования физико-химических процессов в реагирующих порошковых средах, развитая на кафедре МДТТ ТГУ, позволяющая комплексно учитывать особенности исходной структуры реальной порошковой смеси и возможные физические механизмы тепло- и массопереноса, фазовых переходов, релаксации напряжений и т. п., обеспечивающие эволюцию структурно-фазового состояния смеси и ее реакционной способности. Рассмотрены работы посвященные определению вязкости суспензии в ньютоновской дисперсионной среде.

Сформулированы задачи исследования:

1. Развить реологическую модель порошковой среды, адекватно описывающую физико-механические процессы, происходящие при уплотнении химически реагирующих порошковых компактов Ti-C и Zr-B, подвергнутых динамическому нагружению.

2. Разработать методику компьютерного моделирования механохимических процессов, позволяющую учесть специфику поведения экзотермически реагирующих порошковых материалов Ti-C и Zr-B, особенности формирования структуры, фазовые переходы компонентов смеси, механическую модификацию порошкового материала в процессе динамического нагружения, изменение реакционной способности порошкового материала, возможность фильтрации расплава легкоплавкого компонента смеси и образование суспензии твердых частиц, на всех этапах механохимических превращений.

3. Исследовать влияние структурных характеристик компакта и параметров механического воздействия (амплитуды ударного импульса, степени концентрационной неоднородности, начальной пористости, размера частиц порошковой смеси) на механизмы уплотнения динамически нагруженного реагирующего порошкового компакта Ti-C.

4. Исследовать влияние параметров тепломеханического воздействия на механизмы уплотнения динамически нагруженного реагирующего порошкового компакта Zr-B.

Во второй главе диссертации представлена модель реагирующей порошковой среды, учитывающая реологическое поведение материала, возможность смены режимов уплотнения и условия потери несущей способности твердого тугоплавкого каркаса в динамически нагруженных деформируемых твердых химически реагирующих порошковых телах Ti-C и Zr-B.

Используется модель поведения ударно нагруженной реагирующей порошковой смеси, учитывающая наличие макроскопической структуры концентрационной неоднородности, возможность фазовых превращений компонентов, фильтрации расплава легкоплавкого компонента и образование продукта реакции, а также механическую активацию реагирующих компонентов и эволюцию структуры порошкового тела на всех этапах механохимических превращений.

Реальное порошковое тело представляется модельной макроскопически неоднородной физико-химической системой компонентов с детерминированными структурными параметрами, физическими и химическими характеристиками (рисунок 1). Предполагается, что модельная порошковая смесь обладает периодической структурой концентрационной неоднородности. Смесь неоднородна по объему некоторой ячейки периодичности, с размерами $a \times a \times b$, имеет заданную в среднем концентрацию компонентов.

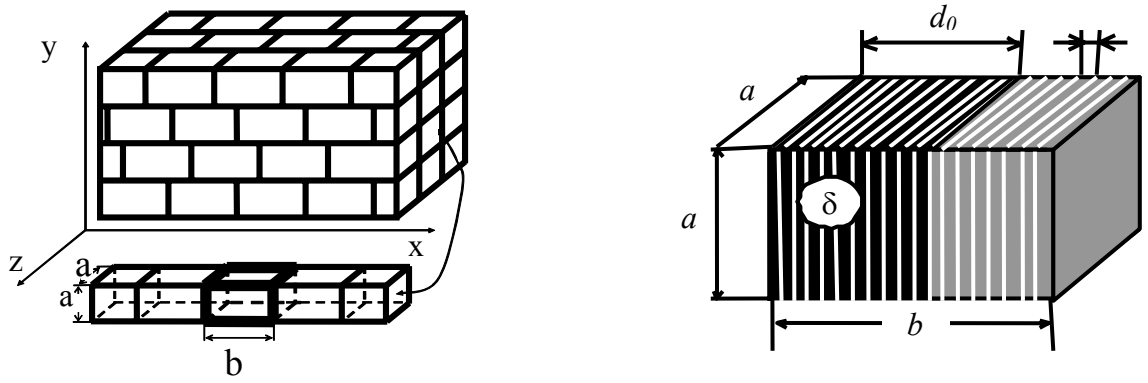


Рисунок 1 - Геометрическая модель структуры порошкового тела

Считается, что физико-механические свойства частиц компонентов могут быть представлены соответствующими материальными функциями от температуры, пористости и т.п., известными для массивных образцов. Структура исходной шихты характеризуется формой и размерами частиц и их агрегатов, их расположением, концентрацией компонентов и пористостью.

Если заданная доля одной из компонент смеси сконцентрирована у передней кромки $a \times a$ реакционной ячейки, в ее части размером do, определяемым характерным размером агломератов частиц, то параметр b/a служит характеристикой степени концентрационной неоднородности моделируемой структуры смеси. Макрокинетическая структура концентрационной неоднородности задается распределением концентраций компонентов порошковой смеси и удельного объема пор в пределах реакционной ячейки. Порошковая смесь моделируется совокупностью сферических частиц одного размера. Материал частиц одного сорта считается однородным и изотропным с заданными физическими свойствами. Структура исходной шихты характеризуется формой и размерами частиц и их агрегатов, их расположением, концентрацией компонентов и пористостью. Порошковое тело представляется совокупностью реакционных ячеек.

Динамическое нагружение порошкового компакта представляется макроскопическим плоским импульсом, распространяющимся вглубь реагирующего слоя с заданной амплитудой и длительностью. Это направление является главным направлением изменения структуры реагирующей шихты. Для анализа процессов синтеза в порошковых материалах рассматривается изменение состояния реагирующей смеси в главном направлении. Моделирование физико-химических процессов ударного синтеза включает в себя моделирование процессов теплопереноса в реагирующем слое, процессов ударной модификации порошкового тела, массопереноса и химических превращений.

В качестве средних параметров ударного нагружения предлагается использовать известные параметры конечного состояния пористой среды за фронтом макроскопически плоского ударного импульса, полученные В.Г.

Щетининым без использования формальной величины средней плотности пористой среды:

$$U_f = v_{imp} + [a_f + (1-\Pi_0)D_p]/2b_f +$$
$$+\{[a_f + (1-\Pi_0)D_p]^2/4b_f^{\ 2} + (1-\Pi_0)v_{imp}D_p/b_f\}^{1/2},$$
$$P_f = (1-\Pi_0)\rho_0 D_p U_f,\ \rho_f = (1-\Pi_0)\rho_0 D_p/(D_p - U_f),\ W_f - W_0 = U_f^2/2,$$

где D_p – скорость ударного импульса в пористой среде, U_f – массовая скорость, P_f – давление за фронтом ударного импульса, W_0 и W_f – удельные внутренние энергии среды до и после ударного нагружения, ρ_0 и ρ_f – плотности материала перед фронтом ударного импульса и за фронтом, a_f и b_f – параметры ударной адиабаты, v_{imp} – скорость «эквивалентного» ударника, Π_0- пористость.

На микроскопическом уровне поведение пористой упругопластической среды при ударном нагружении исследуется в рамках модели единичной ячейки Нестеренко (рисунок 2). Модель учитывает зависимость теплофизических свойств от температуры и позволяет учесть неоднородность пластического деформирования частиц и, в частности возможность локализации интенсивных пластических деформаций по границе частиц. Модель Нестеренко применяется на каждом шаге по времени и покомпонентно.

Выражение для удельной энергии деформирования, диссипируемой в тепло в окрестности поры на стадии ее схлопывания, может быть представлено в виде:

$$W_д = \frac{24c_v}{\rho_s^{\ 3}}\int_{a_n'}^{b_n'}(T - T_0)\,r^2 dr,$$

где c_v – теплоемкость; ρ_s- плотность порошковой среды; $a,\ b\ ,r$ - геометрические параметры модели, T, T_0 – начальная и конечная температуры.

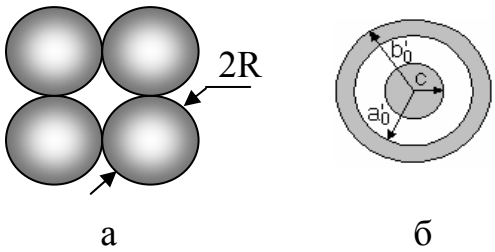


Рисунок 2. - «Реальный» материал (а), модель Нестеренко (б)

Для каждого порошкового компонента считается, что энергия ударного импульса расходуется на совершение работы пластического затекания пор до тех пор, пока либо величина пластической деформации не достигнет предельного значения пластической деформируемости материала порошковых частиц, либо материал не будет спрессован до предельного состояния.

Для случая, когда можно пренебречь процессами вязкой диссипации, вводится среднее для процесса значения предела текучести $\sigma_{Tср}$ то выражение для $W_д$ можно записать в виде:

$$W_П = \frac{2\sigma_{Tср}}{3\rho_s}\left|F(x_0) - F(x_1)\right|, \quad F(x) = \ln x - 1, x_0 = \frac{1}{\Pi_0}, \quad x_1 = \frac{1-\Pi_0}{(1-\Pi_1)\Pi_0} \quad ,$$

где $\sigma_{Tср}$-предел текучести.

Если основной вклад в $W_д$ вносят только процессы вязкой диссипации, то, вводя понятие средней вязкости η', получено :

$$W_В = \frac{4\eta'}{3\rho_s}\int_{a_n'}^{b_n'} \frac{\left(\partial\left(1/(1-\Pi)\right)/\partial t\right)d\alpha}{\left(1/(1-\Pi)\right)\left[1/(1-\Pi) - 1/(1-\Pi_o) + 1\right]}.$$

Спецификой поведения экзотермически реагирующих порошковых материалов Ti-C и Zr-B является возможность уплотнения порошкового компакта в режиме вязкого деформирования суспензии твердых частиц в расплаве без пластического деформирования всего объема материала частиц. Так как повышение реакционной способности смеси определяется пластическим деформированием кристаллической структуры и разрушением окисных и адсорбированных слоев порошковых частиц, то уплотнение порошкового компакта за счет вязкого течения без пластического деформирования всего объема материала частиц может не привести к достаточной механической активации реагирующих компонентов, необходимой для запуска химических превращений во всем объеме порошкового компакта.

С момента появления жидкого слоя на поверхности частиц, материал начинает вести себя как суспензия твердых порошковых частиц в образовавшейся жидкой фазе. Численное значение эффективной вязкости такой суспензии может уменьшиться на несколько порядков, что и определит потерю несущей способности порошкового каркаса. Относительная вязкость суспензии может быть оценена с привлечением модели концентрической сферической ячейки Шишкина.

$$\eta(\varphi) = \frac{0,004\varphi}{5F_С^2}(1+H)^3\left[\left(1+2F_Б\ln\frac{\varphi_m}{\varphi_d}\right)^2(1+5,5\varphi\psi) + \frac{9}{4}\overline{n}\frac{1}{H(1+H)}\left(F_Б\ln\frac{\varphi_m}{\varphi_d}\right)^2\right],$$

где φ, φ_m, φ_d – концентрации: твердой фазы, максимально возможная, отвечающая нулевой дилатаннсии; $F_Б$, $F_С$- функции распределения частиц.

Изменение локальной пористости среды за время Δt при вязком затекании пор для каждого материала в отдельности, определяется из решения уравнение относительно α:

$$\frac{E_v\rho_s dt}{4\eta} - \ln(\alpha - \alpha_0 + 1) + \frac{\alpha_0}{1-\alpha_0}\ln\frac{\alpha}{\alpha_0(\alpha - \alpha_0 + 1)} = 0,$$

$$\alpha = \frac{1}{1-\Pi_1}, \quad \alpha_0 = \frac{1}{1-\Pi_0}, \ \Delta\Pi_В = \Pi_0 - \Pi_1,$$

где E_v – энергия, затраченная на уплотнение порошковой среды за счет вязкого деформирования суспензии твердых частиц.

Изменение локальной пористости среды в окрестности материальной точки за время Δt при пластическом затекании пор определяется для каждого материала в отдельности по формуле:

$$\Delta\Pi_{\text{п}} = \Pi_0(\exp(3\alpha_n E_p / 2\sigma_T) - 1),$$

где E_p – энергия, затраченная на уплотнение порошковой среды за счет пластического деформирования частиц: α_n- доля работы на пластическую деформацию.

Считается, что пластическое деформирование приводит к активации компонентов смеси.

В третьей главе представлена схема компьютерного моделирования механохимических процессов в реагирующих порошковых смесях Ti-C и Zr-B.

Для исследования поведения реагирующих порошковых тел при механическом нагружении решаются сопряженные задачи теплового баланса, ударной модификации порошкового тела, фильтрации жидкой фазы легкоплавкого компонента локального расплава поверхности химически взаимодействующих порошковых частиц, оценки возможности смены режима уплотнения и макрокинетики химических превращений. Моделирование процессов изменения параметров состояния и реакционной способности реагирующих компонентов локальных зон порошковой смеси в процессе механического нагружения проводится с использованием энергетического подхода. В каждый момент времени действия импульса давления параметры состояния порошковой смеси уточняются итерационно.

Предполагается, что запасенная энергия первоначально расходуется на совершение работы пластического деформирования частиц гетерогенной среды в окружающие их поры, а в дальнейшем расходуется на реализацию струйных течений, вызывающих разрушение поверхностных слоев частиц порошкового тела во время действия ударного импульса. В локальных микрообъемах реакционной ячейки процессы вязкого и пластического затекания пор оценивается для гетерогенной среды покомпонентно на каждом шаге по времени с использованием модифицированной модели пористой среды В.Ф. Нестеренко.

Считается, что действие импульса давления в локальных микрослоях в каждый момент времени приходится на порошковую среду с текущими значениями пористости, температуры, концентраций компонентов, степени химических превращений и других параметров состояния. Полагается, что работа вязко-пластического течения переходит в тепло, определяя источники в уравнении теплового баланса.

Прогрев реагирующей смеси приводит к фазовым переходам компонентов и способствует преодолению порога инициализации химических превращений.

Уравнение теплового баланса представляется двухтемпературными уравнениями для температур каркаса и жидкой фазы, в которых учитывается

объемный теплообмен между ними. При наличии открытой пористости и градиента порового давления в уравнении теплового баланса для жидкой фазы используется конвективный член, связанный с фильтрацией расплава.

Скорость движения жидкости определяется из закона фильтрации расплава для двух смежных микрослоев модельной реакционной ячейки, в виде закона Дарси с коэффициентом проницаемости, полученным для набора сферических частиц. Градиент порового давления определяется термокапиллярными силами и переменным поровым давлением, возникающим при действии ударного импульса.

Анализ изменения состояния порошковой среды на шаге нагружения сопровождается оценкой возможности смены режима уплотнения порошковой среды с пластического уплотнения твердой деформируемой порошковой смеси на вязкопластическое и в дальнейшем на вязкое уплотнение суспензии твердых частиц. При запуске химических превращений в локальных зонах контакта частиц на поверхности частиц реагирующего порошкового компакта появляется жидкий слой, и материал начинает вести себя как суспензия. Прогрев приповерхностного слоя вплоть до расплава из-за процессов теплопереноса вглубь частицы оценивается по результатам решения модельной задачи теплопроводности для шара. В локальных микрообъемах реакционной ячейки вязкость образовавшейся суспензии оценивается на каждом шаге по времени с использованием структурной модели суспензии Шишкина.

Макрокинетика химических превращений реагирующих компонентов представляется уравнением аррениусова типа с переменными параметрами для скорости превращений тугоплавкого реагирующего компонента. Повышение реакционной способности порошковой системы в процессе ударного нагружения учитывается заданием макрокинетических параметров (предэкспоненциального множителя, энергии активации химических превращений) как функций от размера реакционной ячейки и работ, затраченных на пластическое деформирование порошковых частиц и разрушение их поверхностных слоев во время действия импульса нагрузки.

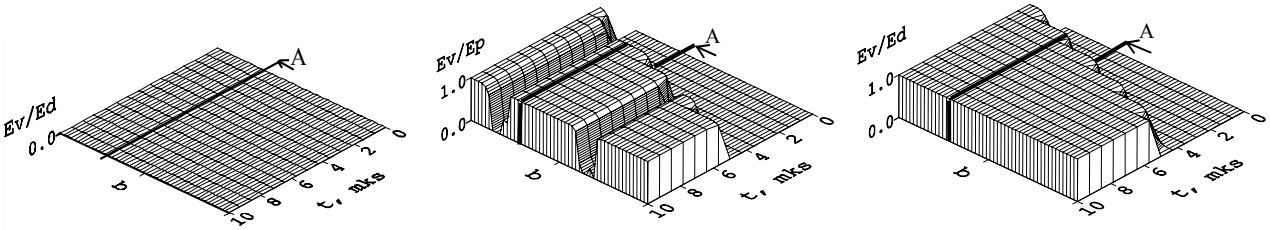
В четвертой главе приведены результаты вычислительных экспериментов по моделированию механического поведения реагирующих порошковых систем Ti-C и Zr-B.

Достоверность результатов методики, реализующей алгоритм решения нестационарных задач теплопереноса, проверена рассмотрением нестационарной задачи теплопроводности, имеющей аналитическое решение. Для определения достоверности результатов компьютерного моделирования механохимических процессов, проведен вычислительный эксперимент по моделированию механохимических процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для оценки достоверности результатов компьютерного моделирования, полученных по предложенной методике, проведен вычислительный эксперимент по определению сходимости численных решений для различных значений шагов по времени и по пространству. Для определения достоверности

методики компьютерного моделирования механохимических процессов, учитывающей специфику поведения экзотермически реагирующих порошковых материалов проведен вычислительный эксперимент, согласованный с условиями лабораторных исследований.

Возможность реализации смены механизма уплотнения порошковой смеси, может быть оценена на основе сравнения энергий затраченных на уменьшение пористости за счет пластического деформирования частиц и вязкого уплотнения суспензии твердых частиц в пористой среде. При увеличении количества энергии затраченной на механизм вязкого деформирования суспензии твердых частиц, происходит прямо пропорциональное уменьшение количества энергии затраченной на пластическое деформирование частиц в поры. Предполагается, что в процессе подготовки образцов формируется макроскопическая структура концентрационной неоднородности. Считается, что образцы изначально спрессованы до заданной пористости Π_0.

Методами компьютерного моделирования исследуется влияние амплитуды ударного импульса на смену механизма уплотнения порошкового материала, с пластического деформирования частиц в поры на вязкое уплотнение суспензии твердых частиц. В качестве объекта моделирования рассматриваются образцы порошковой смеси Ti+C, стехиометричной для образования карбида титана. Диаметр частиц порошковых компонентов d=20 мкм. Рассматриваются три варианта образцов с начальной пористостью Π_0=0,4 , Π_0=0,3 и Π_0=0,2, под действием ударных импульсов P_f с амплитудами в интервалах 1,8–3,2 ГПа, 2,8-4,6 ГПа и 5,6-7,6 ГПа соответственно, длительностью 1мкс. На рисунке 3 приведены распределения относительной энергии вязкой деформации суспензии твердых частиц, затраченной на уплотнение порошковой среды, вдоль образца с начальной пористостью

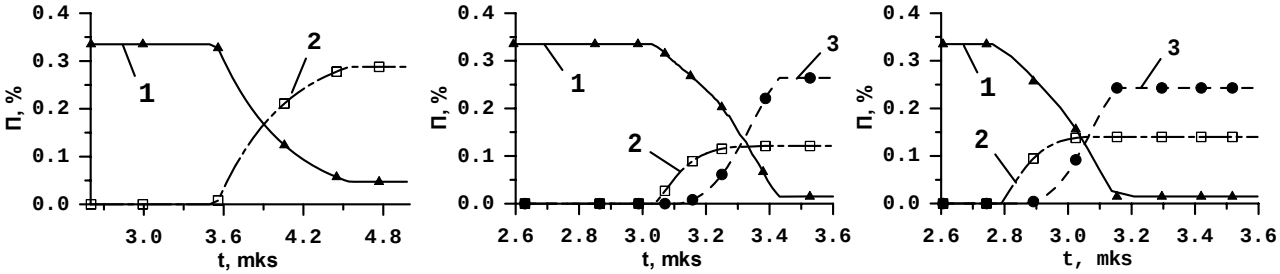


P_f=2,8 ГПа P_f=3,8 ГПа P_f=4,6 ГПа

Рисунок 3 - Распределение энергий вязкого уплотнения суспензии твердых частиц E_v,отнесенной к удельной диссипируемой энергии в окрестности поры на стадии схлопывания E_d

Π_0=0,3 за время 10 мкс. На рисунке 4 приведены текущие зависимости значения пористости $\Pi(t) = \Pi(0) - \Delta\Pi_B(t) - \Delta\Pi_\Pi(t)$ и приращений уплотнения по вязкому $\Delta\Pi_B(t)$ и пластическому $\Delta\Pi_\Pi(t)$ механизмам от времени, в сечении А модельного образца (см. рисунок 3). Уплотнение образца, в зависимости от энергии, диссипируемой по вязкому или пластическому механизмам, может

происходить за счет пластической деформации частиц, вязкопластических деформаций частиц и суспензии и вязкой деформации суспензии твердых частиц в расплаве. Как следует из приведенных на рисунке 4 результатов, для низкой интенсивности динамического воздействия (P_f =2,8 ГПа) реализуется пластическое уплотнение частиц порошкового компакта; с увеличением амплитуды ударного импульса (P_f =3,8 ГПа, P_f =4,6 ГПа) наблюдается смена режима уплотнения с пластической деформации частиц титана, на вязкопластическое и в дальнейшем на вязкое деформирование суспензии твердых частиц. Для образцов с начальной пористостью $П_0$=0,4 и $П_0$=0,2 наблюдается подобная смена механизмов уплотнения.



P_f=2,8 ГПа P_f=3,8 ГПа P_f=4,6 ГПа

Рисунок 4 – Зависимости пористости П (линия 1), приращений уплотнения за счет пластической деформаций частиц $ΔП_п$ (линия 2) и вязкой деформаций суспензии твердых частиц $ΔП_в$ (линия 3) от времени t в сечения A

На рисунке 5 приведены зависимости выхода продукта реакции, карбида титана, от амплитуды ударного импульса для образцов с различной начальной пористостью. Видно, что с уменьшением средней пористости порошкового компакта наблюдаемый эффект спада выхода продукта реакции в ударно модифицированном порошковом материале сдвигается в область больших давлений. На рисунке 6 приведена зависимость интервала амплитуд ударного импульса, где наблюдается смена режима уплотнения,

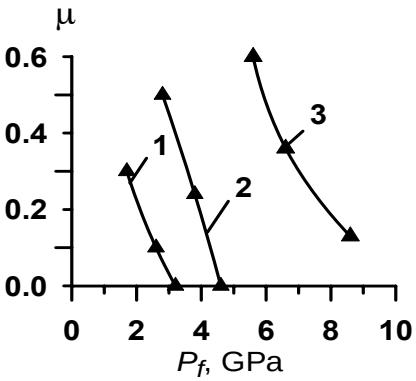


Рисунок 5 - Зависимости выхода продукта реакции μ, карбида титана, от амплитуды ударного импульса. 1 – $П_0$=0,4; 2 – $П_0$=0,3; 3 – $П_0$=0,2

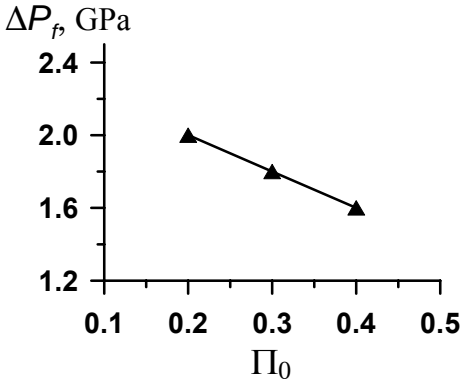


Рисунок 6 - Зависимость интервала давлений $ΔP_f$, от начальной пористости порошкового компакта $П_0$

от средней начальной пористости образца. Видно, что с увеличением пористости порошкового образца интервал амплитуд ударного импульса, где наблюдается смена режима уплотнения, становится меньше.

Методами компьютерного моделирования исследуется влияние макроскопической концентрационной неоднородности и характера распределения компонентов на смену режима уплотнения в ударно-нагруженной порошковой смеси Ti-C. В качестве объекта моделирования рассматриваются образцы порошковой смеси Ti+C, стехиометричной для образования карбида титана, с размерами частиц d=20 мкм, предварительно спрессованной до достижения удельного объема пор $П_0$=0,2.

Для порошкового компакта с наиболее однородной концентрацией компонентов и пористости (параметр b/a=1,3), смена режима уплотнения не наблюдается. Диссипация энергии ударного импульса в окрестности поры происходит только за счет процессов пластической деформации. При увеличении концентрационной неоднородности (b/a=1,4), в порошковом компакте появляются микрообъемы в которых затекание пор происходит по вязкопластическому механизму. В этих микрообъемах происходит смена режима уплотнения с пластических деформаций частиц титана на вязкопластические. Для модельных образцов, с параметром концентрационной неоднородности b/a=1,5 и b/a=1,6, наблюдается зоны, где диссипация энергии ударного импульса в окрестности поры происходит только за счет процессов вязкого уплотнения. В этих зонах порошкового материала, произошла смена режима уплотнения с пластического деформирования частиц титана в поры на вязкое деформирование суспензии твердых частиц. Зависимость выхода продукта реакции от степени концентрационной неоднородности приведена на рисунке 7.

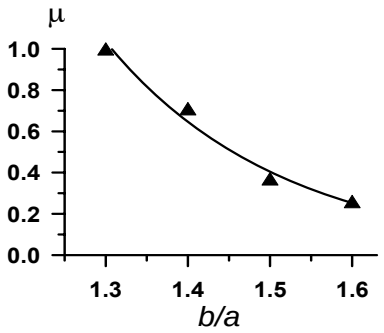
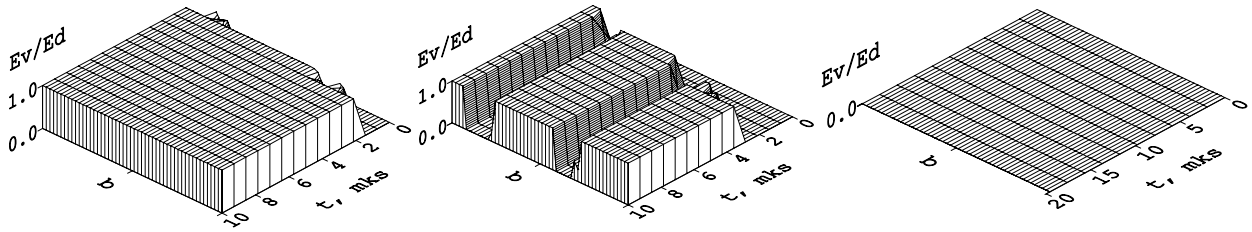


Рисунок 7 - Зависимость выхода продукта реакции от степени концентрационной неоднородности

Результаты компьютерного моделирования позволяют судить о том, что в однородных порошковых смесях смена режима уплотнения не происходит. С ростом степени неоднородности в порошковой смеси увеличивается объем материала, в котором происходит смена режима уплотнения.

Методами компьютерного моделирования исследуется влияние размера частиц порошковых компактов на характер уплотнения динамически нагруженной реагирующей порошковой среды. В качестве объекта моделирования рассматриваются образцы порошковой смеси Ti+C, стехиометричной для образования карбида титана, с размерами частиц d_0=5 мкм, d_0=10 мкм и d_0=40 мкм, предварительно спрессованные до достижения удельного объема пор $П_0$=0,3. Для порошкового компакта с размером частиц d_0=5 мкм, смена режима уплотнения порошковой смеси происходит во всем объеме модельного образца. На рисунке 8, а) показано, что в первые моменты действия ударного импульса диссипация энергии в окрестности

поры происходит только за счет процессов пластической деформации, а потом происходит смена режима уплотнения на вязкое деформирование суспензии твердых частиц. Для модельного образца с начальным диаметром частиц d_0=10 мкм, смена режима уплотнения наблюдается, но уже не во всем объеме моделируемого образца. Появляются зоны, в которых уплотнение происходит только за счет пластических деформаций (рисунок 8, б)). На рисунке 8, в) приведены распределения энергии затраченной на процесс вязкого уплотнения суспензии твердых частиц, для модельного образца с начальным диаметром частиц d_0=40 мкм. Во всем объеме модельного образца смена режима уплотнения не наблюдается. Изменение пористости порошкового компакта прогнозируется только за счет пластического деформирования частиц в поры.



а) d_0=5 мкм б) d_0=10 мкм в) d_0=40 мкм

Рисунок 8 - Распределение энергий вязкого уплотнения суспензии твердых частиц E_v, отнесенной к удельной диссипируемой энергии в окрестности поры на стадии схлопывания E_d

На рисунке 9 приведена зависимость выхода продукта реакции от начального размера частиц. Видно, что с увеличением начального размера частиц увеличивается выход продукта реакции. Значит, уплотнение порошкового материала с размером частицами более 40 мкм. происходит только за счет пластических деформаций частиц титана, а для материалов с мелкодисперсной структурой существуют режимы синтеза, при которых уплотнение происходит только за счет вязкого уплотнения суспензии твердых частиц.

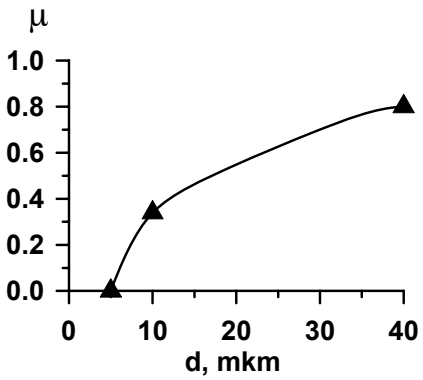


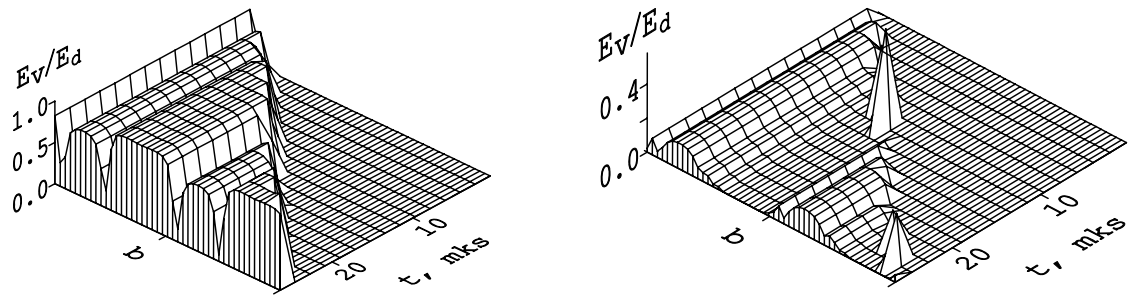
Рисунок 9 - Зависимость выхода продукта реакции от начального размера частиц

Результаты компьютерного моделирования позволяют заключить, что размер частиц смеси влияет на механизмы уплотнения в динамически нагруженном реагирующем порошковом материале.

Методами компьютерного моделирования исследуем влияние механизмов динамического уплотнения порошковой смеси на условия протекания механохимических процессов и структуру продукта реакции в ударно-нагруженной порошковой смеси Zr-B. В качестве объекта моделирования рассмотрен образец порошковой смеси Zr+B+10 мас. % ZrB_2, стехиометричной для образования борида циркония, с размером частиц d_0=35 мкм, предварительно спрессованной до достижения удельного объема пор $П_0$=0,3.

Возможность реализации условий потери несущей способности порошкового каркаса может быть оценена распределением диссипированной энергии ударного импульса на вязкие и пластические механизмы уплотнения порошкового материала. Считается, что когда реализуется смена режима уплотнения с пластических деформаций на вязкие течения суспензии тугоплавкого каркасообразующего компонента (бора), тогда происходит потеря несущей способности каркаса.

На рисунке 10, а) приведены распределения энергии затраченной на механизм вязкого уплотнения тугоплавкого компонента порошковой смеси, для амплитуды ударного импульса P_f = 9,0 ГПа с начальной температурой образца 298 К. Наблюдается смена механизма уплотнения с пластических деформаций на вязкопластические и в дальнейшем на вязкое деформирование суспензии твердых частиц, что приводит к потере несущей способности каркаса. Если, не изменяя амплитуду ударного импульса, повысить начальную температуру образца до 800 К, то наблюдается существенное уменьшение влияния вязких механизмов уплотнения (см. рисунок 10, б)).



а) T_0=298 К б) T_0=800 К

Рисунок 10 - Распределение энергий вязкого уплотнения суспензии твердых частиц E_v, отнесенной к удельной диссипируемой энергии в окрестности поры на стадии схлопывания E_d

Результаты исследования позволяют заключить, что при ударном нагружении порошкового компакта Zr-B наблюдается смена режима

уплотнения с пластических деформаций частиц на вязкопластические и в дальнейшем на вязкое деформирование суспензии твердых частиц, так же как и в порошковом компакте Ti-C. В различных микрообъемах порошковой среды эти режимы реализуются последовательно: пластический, вязкопластический и вязкий. При увеличении начальной температуры порошкового образца режим вязкого течения не реализуется.

В заключении диссертации приводятся основные результаты и выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана модель реагирующей порошковой среды Ti-C и Zr-B, учитывающая условия потери несущей способности твердого тугоплавкого каркаса в динамически нагруженных деформируемых твердых химически реагирующих порошковых телах, определяющей смену режимов уплотнения с пластических деформаций частиц на вязкое деформирование суспензии твердых частиц в расплаве.
2. Разработаны алгоритм и методика компьютерного моделирования механохимического поведения химически реагирующих порошковых материалов T-C и Zr-B при динамическом нагружении, позволяющая учесть особенность формирования структуры, фазовые переходы компонентов смеси, механическую модификацию порошкового материала в процессе динамического нагружения, изменение реакционной способности порошкового материала, возможность фильтрации расплава легкоплавкого компонента смеси, образование суспензии твердых частиц и возможность смены механизмов уплотнения, на всех этапах механохимических превращений.
3. Показано, что потеря несущей способности тугоплавкого каркаса определяет смену режима уплотнения динамически нагруженного порошкового компакта Ti-C с пластического деформирования частиц титана на вязкопластическое и в дальнейшем на вязкое деформирование суспензии твердых частиц в расплаве.
4. Показано, что смена механизма уплотнения, динамически нагруженного порошкового компакта Ti-C, с пластического деформирования частиц титана на вязкопластическое и в дальнейшем на вязкое деформирование суспензии твердых частиц зависит от амплитуды ударного импульса и структурных параметров исходного порошкового тела: размера частиц, пористости, параметра структуры макроскопической концентрационной неоднородности. Для смеси состоящей из крупных частиц (>40 мкм) смена механизма уплотнения не реализуется. Для ультрадисперсной порошковой смеси с любой начальной пористостью существует интервал амплитуд импульса давления, в котором наблюдается смена механизма уплотнения. С ростом степени неоднородности ультрадисперсной порошковой смеси увеличивается объем материала, в котором реализуется смена механизма уплотнения.

5. Показано, что при динамическом нагружении порошкового компакта Zr-B наблюдается смена режима уплотнения с пластических деформаций частиц на вязкопластические и в дальнейшем на вязкое деформирование суспензии твердых частиц, так же как и в порошковом компакте Ti-C.
6. Показано, что для реагирующего порошкового динамически нагруженного компакта Zr-B реализации уплотнения в режиме суспензии можно избежать увеличением начальной температуры образца.
7. Можно выделить тип реагирующих порошковых смесей, режим динамического уплотнения которых, может измениться с пластических деформаций частиц на вязкопластические и в дальнейшем на вязкое деформирование суспензии твердых частиц вследствие потери несущей способности твердофазного каркаса.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Многоуровневое компьютерное моделирование ударного синтеза карбидов. // Физическая мезомеханика, т. 4, № 2,, 2001 г. С. 43-49.
2. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Исследование процессов динамического уплотнения реагирующих порошковых смесей типа Ti-C. // Вестник Том. гос. ун-та. Общенаучный периодический журнал. Бюллетень оперативной научной информации. № 13. июль 2003. – С. 23-27.
3. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Ударное уплотнение реагирующей порошковой среды типа Ti-C. // Науч. сессия МИФИ-2004: Сб. науч. тр.: В 15 т. М.: МИФИ, 2004. Т.15. -С. 102-103.
4. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Исследование механохимических процессов в реагирующих порошковых смесях типа TiBn // Молодежь и наука: проблемы и перспективы: Доклады III межвузовской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Т. I. Секции физики и математики, естественных наук, технологии и предпринимательства. 13-24 апреля 1999 г. – Томск: Изд-во ТГПУ. – С.11-13.
5. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Моделирование самоорганизующихся механохимических процессов синтеза материалов сжиганием. // Математическое моделирование процессов в синергетических системах: Сборник статей. Улан-Удэ – Томск: Изд-во ТГУ. – С. 199-202.
6. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Многоуровневое компьютерное моделирование ударного синтеза карбидов. // Тезисы докладов III Всероссийской конференции молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов» Томск 12-14 декабря, 2000 г. – С.81-82.
7. Кобраль И.В., Дмитриева М.А., Перевозникова Т.В. Многоуровневый подход к моделированию механохимических процессов синтеза материалов методами порошковой металлургии. // XXVII Гагаринские чтения. Тезисы докладов Международной молодежной научной конференции. Москва, 2-7 апреля 2001 г. М.: Изд-во «МАТИ» - Российского государственного

технологического университета им К.Э. Циолковского, 2001. том 2, – С. 126-127.

8. Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Кинетика физико-химических превращений в порошковых смесях Ti-B, Ti-C. // Материалы XXXIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Физика/ Новосибирский гос. ун-т. Новосибирск, 2001. С. 97-98.

9. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Влияние интенсивности нагружения на степень механической активации порошкового компакта типа Ti-C. // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых «Физическая мезомеханика материалов» Томск 26-30 ноября, 2001 г. С. 97.

10. Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Компьютерное моделирование механохимического поведения ударно-нагруженной порошковой системы Ti-C. // Материалы докладов региональной научной конференции студентов, аспирантов, молодых ученых "Наука. Техника. Инновации" 5-8 декабря Новосибирск 2002 г. Ч. I С.123-124.

11. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Simulation of physical-chemical processes in shock compressed powder mixtures such as Ti-C. // Book of Abstracts of International Workshop " Mesomechanics: Fundamentals and Applications" (MESO'2003) and the VII International Conference "Computer-Aided Design of Advanced Materials and Technologies" (CADAMT'2003), August 18-23, 2003, Tomsk, Russia. Pp 238.

12. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Исследование специфики ударного уплотнения реагирующих порошковых смесей типа Ti-C. // Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии: Материалы II Всерос. конф. молодых ученых.-Томск, ИФПМ СО РАН, 2003. С. 41-44.

13. Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Компьютерное моделирование процессов ударного уплотнения реагирующих порошковых материалов типа Ti-C. // Наука, технологии, инновации: Материалы докладов всероссийской научной конференции молодых ученых в 6-ти частях. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2003. Часть 1. – С. 244-245.

14. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Особенности поведения экзотермически реагирующей порошковой смеси при ударном нагружении. // Физика и химия высокоэнергетических систем: Сборник избранных докладов научно-технической конференции / Под ред. Э. Р. Шрагера – Томск: Изд-во Том. ун -та, 2003.- С. 109-111.

15. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Реологическая модель реагирующей порошковой среды типа Ti-C. // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Доклады конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004. – С. 204-205.

16. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Реологическая модель ударно нагруженных порошковых смесей. // Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития: Сб. статей молодых ученых.– Томск: Изд-во Том. ун-та, 2004, С. 31-33.

17. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А., Колмакова Т.В. Моделирование физико-химических процессов, сопровождающих ударный синтез в порошковых смесях. // XIII Симпозиум по горению и взрыву: тезисы докладов. - Черноголовка, 7-11 февраля 2005 г. – С. 53

18. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Влияние пористости исходного компакта на возможность реализации смены режимов ударного уплотнения. // Физика и химия наноматериалов: Сборник материалов международной школы-конференции молодых ученых (13-16 декабря 2005 г).– Томск: Томский государственный университет, 2005.–С. 355-358.

19. Кобраль И.В., Хахалкин В.В. Реологическое поведение порошковой смеси Hf-B. // Наука. Технологии. Инновации: Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых в 7-ти частях. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006. Часть 2. – 250 с.

20. Кобраль И.В., Дмитриева М.А. Исследование процессов ударного уплотнения реагирующих систем типа Ti-C. // Сборник тезисов Девятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых: Т.2-Екатеринбург - Красноярск: издательство АСФ России,2003 г. Т2 С 659-660.

21. Лейцин В.Н., Кобраль И.В. Ударное уплотнение реагирующей порошковой среды типа Zr-B // Proceeding of the International Conference."Shock Waves in Condensed Matter" Saint-Petersburg, Russia, 3-8 September, 2006. - Pp.283-285.

22. Дмитриева М.А., Кобраль И.В., Колмакова Т.В., Лейцин В.Н. Исследование закономерностей динамического уплотнения реагирующих порошковых тел // IX Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике. Аннотации докладов. Т. III (Нижний Новгород, 22-28 августа 2006). Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского, 2006. С. 84-85.