На правах рукописи

Лейцин Владимир Нояхович

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИНАМИЧЕСКОГО УПЛОТНЕНИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ

01.02.04 – механика деформируемого твердого тела

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Томск – 2004

Работа выполнена в Томском государственном университете.

Научный консультант доктор физико-математических наук,
профессор
Владимир Альбертович Скрипняк

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Александр Владимирович Герасимов

доктор технических наук,
профессор
Юрий Павлович Зезин

доктор физико-математических наук,
профессор
Олег Иванович Черепанов

Ведущая организация – Тверской государственный университет.

Защита состоится "_7_"___мая_____2004 г. в "10" часов 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 "_3_"___марта___2004 г.

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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Развитие методов моделирования механохимических процессов в реагирующих порошковых материалах, позволяющих исследовать законы деформирования реагирующих порошковых тел со структурой, изучать зависимости между структурой порошковых материалов, характером внешних воздействий и процессами их деформирования, изменения реакционной способности и фазового состояния, химических превращений, определяется потребностью создания технологий получения конструкционных и функциональных материалов, обладающих высокими удельными прочностными, упругими характеристиками, износостойкостью и окалиностойкостью при повышенных температурах. Эффективными методами промышленного получения таких материалов являются методы порошковой металлургии – в прямых реакциях между порошковыми компонентами.

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, химической кинетики. Развитие механики реагирующих порошковых материалов требует разработки математических моделей и численных методов анализа применительно к решению связанных задач механики деформируемого твердого тела, тепло- и массопереноса, химической макрокинетики, не допускающих прямого аналитического исследования.

Исследования физико-химических процессов в порошковых системах, приводящих в ходе реакции к образованию новых материалов связаны с именами А.П. Алдушина, В.В. Александрова, В.Э. Борзых, И.П. Боровинской, В.И. Итина, Н.З. Ляхова, Ю.М. Максимова, А.Г. Мержанова, Ю.С. Найбороденко, Г.А. Нерсисяна, Б.И. Хайкина, С.Л. Харатяна, К.Г. Шкадинского, В.М. Шкиро и др. Экспериментальные исследования показали, что характерной чертой поведения реагирующих порошковых смесей являются многостадийность, многофазность и разнообразие всех физико-механических процессов, сопровождающих химические превращения. Значительная часть практически значимых реакций между порошковыми компонентами может быть отнесена к классу безгазовых. Обнаружена возможность расплава легкоплавкого компонента реагирующей порошковой смеси. Твердофазный режим, при котором достигаемая при синтезе температура ниже температуры плавления всех компонентов смеси, позволяет сохранить структуру материала, заданную на стадии формирования исходного порошкового компакта. Однако на практике этот режим трудно осуществим, и твердофазный режим химических превращений может быть реализован только после (или в процессе) интенсивной механической активации. В порошковых системах химическое взаимодействие реагирующих компонентов наблюдается в режиме послойного горения, когда реакция распространяется вдоль образца, или в режиме объемного теплового взрыва. Динамическое механическое воздействие на реагирующие компоненты или смеси может вызывать повышение реакционной способности (механическую активацию) – снижение порога инициирования реакции и уменьшение продолжительности взаимодействия компонентов. Влияние механической активации на режимы и условия взаимодействия в различных порошковых системах исследовано Е.Г. Аввакумовым, С.С. Бацановым, В.В. Болдыревым, Ю.А. Гордополовым, К.Н. Егорычевым, Н.С. Ениколопяном, М.А. Корчагиным, Н.З. Ляховым, М.А. Мейерсом, В.Ф. Нестеренко, Н.Н. Тадхани, В.С. Трофимовым, А.С. Штейнбергом и др. Динамическое компактирование реагирующих порошковых смесей позволяет повышать реакционную способность компонентов в широком диапазоне и обеспечивает условия реализации химических превращений, т.е. дает явные технологические преимущества.

Механическое поведение порошковых материалов изучалось М.Ю. Бальшиным, П.А. Витязем, Я.Е. Гегузиным, Г.М. Ждановичем, С.П. Киселевым, П.В. Макаровым, И.Ф. Мартыновой, В.Ф. Нестеренко, В.Я. Перельманом, Т.М. Платовой, В.В. Скороходом, В.А. Скрипняком, В.М. Фоминым, В.Г. Щетининым и другими. Реагирующие порошковые среды являются структурно неоднородными материалами, характеризуемыми наличием макроскопической структуры концентрационной неоднородности. Оценка свойств структурно-неоднородных материалов возможна с позиций микромеханики композиционных материалов, развитых в последнее время в работах М. Берана, В.В. Болотина, Г.А. Ванина, В.В. Васильева, В.Э. Вильдемана, Р. Кристенсена, Б.Е. Победри, Ю.В. Соколкина, А.А. Ташкинова, Г.П. Черепанова, Г.Д. Шермергора и др. Полученные результаты позволяют определять эффективные свойства материалов и ставить задачу о создании материалов с заданными свойствами. Дискретная модель структурно-неоднородных (зернистых) материалов, развитая в работах В.Е. Панина, С.Г.Псахье и др., позволяет непосредственно учитывать возможности поворотов материальных частиц и фрагментов, возникновение множественных повреждений, трещин и т.п.

Фундаментальные основы современной кинетики химических превращений заложены работами Я.Б. Зельдовича, Н.Н. Семенова, Д.А. Франк-Каменецкого и др. Значительный вклад в теорию зажигания конденсированных веществ внесен В.Н. Вилюновым.

Учитывая все многообразие наблюдаемых физико-химических процессов, сопровождающих синтез материалов в реакциях между компонентами порошковой смеси, подвергнутой интенсивному механическому нагружению, и современное состояние теоретических исследований, можно сделать вывод, что развитие физической модели и метода моделирования механохимических процессов в химически реагирующих порошковых системах, позволяющее 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, теплофизического и реакционного состояния смеси на всех этапах синтеза, является практически значимой задачей для обеспечения развития современного материаловедения.

Актуальной задачей является исследование закономерностей процессов деформирования реагирующих порошковых материалов, разработка методов решения связанных краевых задач механики реагирующих сред для прогноза поведения деформируемых твердых порошковых тел, способных к химическим превращениям в условиях интенсивного механического воздействия, выявление связей между структурой порошковых материалов, характером внешних воздействий и процессами их уплотнения, изменения реакционной способности реагирующих компонентов, химических превращений.

Цель работы:

Исследование законов деформирования реагирующих твердых порошковых тел со структурой, механизмов взаимодействия в динамически нагруженных порошковых компактах смесей реагирующих компонентов и инертного наполнителя, влияния параметров структуры и условий термомеханического воздействия на режимы и кинетику протекания физико-химических процессов в реагирующем порошковом теле.

Разработка метода решения связанных задач механики реагирующих сред для прогноза поведения деформируемых твердых порошковых тел, способных к химическим превращениям в условиях динамического нагружения.

Разработка алгоритма и методики анализа механохимических процессов в динамически нагруженном реагирующем порошковом слое и проведение вычислительных экспериментов по выявлению определяющих факторов механической активации, режимов протекания и макрокинетики механохимических превращений.

Научная новизна работы:

Разработана модель реагирующей порошковой среды, научная новизна которой заключается в следующем: 1) В качестве представительного объема реагирующей порошковой среды рассмотрен элемент макроскопической структуры концентрационной неоднородности; 2) Учитывается изменение реакционной способности порошковой системы в процессе механического нагружения, вызванное механической активацией компонентов, изменением размеров реакционных ячеек, эволюцией агрегатных и концентрационных состояний в локальных микрообъемах порошкового тела; 3) Допускается возможность смены механизма компактирования с вязкопластического уплотнения твердого деформируемого порошкового тела на нелинейное вязкопластическое течение концентрированной суспензии взаимодействующих частиц; 4) В рамках единого подхода моделируется модификация структуры, параметров состояния, физических характеристик и параметров макрокинетики химических превращений в процессе действия импульса механической нагрузки и на последующих этапах синтеза, протекание твердофазных физико-химических процессов и конвективные процессы тепло- и массопереноса.

Предложена модель реакционной ячейки реагирующей порошковой среды, в которой переменные макрокинетические параметры химических превращений согласованы с законом реакционной диффузии.

Построена схема моделирования механохимических процессов в реагирующем порошковом материале, учитывающая связанность кинетики химических превращений с процессами механической модификации порошковых компонентов при интенсивном механическом воздействии, фазовых переходов материалов компонентов, установления теплового баланса в микрообъемах порошковой среды, конвективного тепло- и массопереноса.

Алгоритм математического моделирования реализует многоуровневую модель реагирующей порошковой среды и схему моделирования процессов механохимических превращений в слое порошковой смеси реагирующих компонентов и инертного наполнителя, подвергнутом динамическому механическому воздействию. Нестационарная задача теплового баланса порошкового слоя решается численно с учетом эволюции тепловых полей в каждый момент времени. Связанные процессы механической модификации порошковой среды, фазовых переходов, химических превращений реагирующих компонентов и фильтрации расплава легкоплавкого компонента моделируются на различных структурных уровнях с привлечением качественных методов.

Применение разработанной методики математического моделирования позволило с единых позиций объяснить многообразие и многостадийность механохимических процессов в реагирующих порошковых материалах на всех этапах ударного синтеза. Для получения прогноза степени механического активирования реагирующих компонентов, реализации различных режимов механохимических превращений, оценки производительности и интенсивности процессов синтеза необходимо учитывать макроскопические и локальные структурные параметры исходной порошковой смеси вместе с характеристиками механического воздействия.

Показано, что смена механизмов внутреннего трения с вязкопластического течения деформируемых твердых порошковых частиц на вязкопластическое течение суспензии взаимодействующих твердых частиц в расплаве является одним из определяющих факторов ударного запуска химических превращений в порошковых системах типа Ti-C наряду с параметрами структуры и интенсивности механического воздействия. В зависимости от интенсивности ударного воздействия, реализация эффекта смены механизма внутреннего трения происходит на разных этапах ударного уплотнения пористой порошковой среды, определяя тем самым ударное инициирование различной доли реагирующих компонентов смеси.

Теоретически предсказано существование порогового значения пористости исходного реагирующего порошкового компакта, переход через которое вызывает резкое изменение стартовой интенсивности механохимических процессов.

Показано, что формирование элементов структуры порошкового компакта с нанометрическими морфологическими элементами в процессе ударного нагружения и механохимических превращений обеспечивает возможность достижения большей степени механической активации, смену режима механохимических превращений, повышение интенсивности химических превращений и понижение температуры ударного синтеза.

Представленная диссертационная работа посвящена развитию метода математического моделирования механохимических процессов в химически реагирующих порошковых системах, подвергнутых интенсивному механическому воздействию. В ней подытожены исследования автора, выполненные в соответствие с планами работ ТГУ по программам МО РФ МНТП “Конверсия и высокие технологии. 1994 -1996 гг.” и ФЦП “Интеграция” 1997 –2003, проекта “Академический университет”, раздел ЦФИЭО “Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование новых материалов”; г/б по ЕЗН ТГУ рег. № 1.65.96 “Математическое моделирование процессов переработки и создания материалов по экологически чистым технологиям”.

Автором выносятся на защиту:

1. Широкодиапазонная физическая модель процессов динамического уплотнения макроскопически неоднородных порошковых тел типа Ti-Al и Ti-C, способных к безгазовым экзотермическим химическим превращениям.
2. Схема математического моделирования физико-механических процессов в динамически нагруженном реагирующем порошковом слое типа Ti-Al и Ti-C, на разных структурных уровнях учитывающая связанность механической модификации порошкового тела при интенсивном механическом воздействии с процессами фазовых переходов материалов компонентов, установления теплового баланса, конвективного тепло- и массопереноса, химических превращений.
3. Самосогласованная модель реакционной ячейки. Уравнения макрокинетики химических превращений в порошковой среде, модифицированной в процессе динамического уплотнения, представляются с учетом изменения размеров реакционных ячеек (при этом параметры согласуются с законом реакционной диффузии), возможности повышения реакционной способности реагирующих компонентов и изменения концентрационно-фазового состояния реагирующей смеси.
4. Методика математического моделирования механохимических процессов в реагирующем порошковом слое смеси реагирующих компонентов и инертного наполнителя, подвергнутом интенсивному механическому воздействию.
5. Результаты исследования влияния параметров, характеризующих макроскопическую структуру порошковых компактов, на кинетику протекания физико-химических процессов в динамически нагруженной реагирующей порошковой смеси.
6. Исследования определяющих факторов повышения реакционной способности реагирующей порошковой смеси при динамическом уплотнении порошковых компактов.
7. Исследования определяющих факторов ударного запуска химических превращений в реагирующих порошковых системах типа Ti-C с учетом смены механизмов уплотнения с вязкопластического течения деформируемых твердых порошковых частиц на вязкопластическое течение суспензии взаимодействующих твердых частиц в расплаве.
8. Теоретически предсказанное существование порогового, для стартовой интенсивности механохимических процессов, значения пористости исходного реагирующего порошкового компакта.

9. Оценки эффектов формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами в процессе динамического уплотнения порошковых компактов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на семинарах кафедры механики деформируемого твердого тела и кафедры прочности и проектирования ТГУ, на следующих конференциях: 1. International Conference “Shock Waves in Condensed Matter” (Saint-Petersburg, Russia, 1998). 2. Всероссийская конференция "Математическое моделирование в синергетических системах" (Улан-Удэ, 1999). 3. VII Всероссийская конференция "Механика летательных аппаратов и современные материалы" (Томск. 2000). 4. International Conference “Shock Waves in Condensed Matter” (Saint-Petersburg, Russia, 2000). 5. International Conference “Shock Compression of Condensed Matter” (Atlanta, USA, 2001). 6. Международная конференция «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны» (Саров, 2001). 7. VI International Conference “Computer-Aided Design of Advanced Materials and Technologies” (Tomsk, Russia, 2001). 8. International Conference “Recent Developments in Applied Mathematics and Mechanics. Theory, Experiment, and Practice” (Novosibirsk, Russia, 2001). 9. International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (Novosibirsk, Russia, 2001). 10. Международная конференция "Современные проблемы механики" (Алматы, Казахстан, 2001). 11. Всероссийская конференция "Моделирование процессов в синергетических системах" (Улан-Удэ, 2001). 12. 11 International Workshop Computational Mechanics and Computer Aided Design of materials (Freiberg, Germany, 2001). 13. Международная конференция "Вычислительные технологии и математическое моделирование в науке, технике и образовании" (Алматы, Казахстан, 2002). 14. X Семинар Азиатско-тихоокеанской академии материалов и III Конференция "Материалы Сибири". "Наука и технология наноконструированных материалов" (Новосибирск, 2003). 15. VII International Conference “Computer-Aided Design of Advanced Materials and Technologies” (Tomsk, Russia, 2003). 16. Международная конференция "Вычислительные и информационные технологии в науке, технике и образовании" (Усть-Каменогорск, Казахстан, 2003). 17. II Международный симпозиум "Горение и плазмохимия" (Алматы, Казахстан, 2003).

Публикации. Основное содержание и результаты диссертации опубликованы в 51 печатных работах, из них 46 статей и одно учебное пособие.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы; содержит 45 рисунков, 10 таблиц, библиографический список из 315 наименований – всего 314 страниц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены направление и цель исследования, научная новизна и практическая значимость результатов, дана краткая характеристика работы.

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 результаты исследований синтеза материалов методами технологического горения порошковых систем. Проанализированы результаты исследований определяющих факторов механической активации реагирующих компонентов и смесей, кинетики химических превращений порошковых смесей в условиях интенсивного механического воздействия. Рассмотрены модели уплотнения порошковых материалов и определения структурно-механических свойств порошковых компактов, получающихся в результате уплотнения и спекания порошков, в том числе при ударном воздействии. Проанализированы результаты моделирования свойств структурно-неоднородных материалов и процессов в них с позиций механики микронеоднородных сред. Рассмотрены методы моделирования процессов технологического горения порошковых систем. Исследование законов деформирования реагирующих порошковых тел со структурой возможно в процессе решения связанных задач механики и микромеханики деформируемых пористых сред, теории тепло- и массопереноса, макрокинетики химических превращений, анализа механических процессов, сопровождающих физико-химические превращения при интенсивном динамическом воздействии на реагирующий порошковый компакт. Механохимические процессы в реагирующей порошковой среде протекают с различными скоростями на различных масштабных уровнях. Это приводит к необходимости многоуровневого моделирования механохимических процессов на всех этапах деформирования порошковой среды и химических превращений. По результатам обзора работ можно сделать вывод, что динамическое уплотнение реагирующих порошковых смесей позволяет объединить технологические процессы уплотнения, физико-химической активации и инициирования синтеза новой фазы. Традиционные методы консолидации материалов (предварительная активация порошковых компонентов, изостатическое уплотнение и инициирование горения) могут быть неудовлетворительны, прежде всего, из-за высокой температуры и большой продолжительности процесса, приводящих к потере исходных качеств материала.

Механохимические превращения могут протекать в режимах послойного горения или объемного теплового взрыва, которые в свою очередь могут реализовываться при взаимодействии твердых компонентов или в присутствии жидкой фазы легкоплавкого компонента. Эксперименты с применением гетерогенных композиционных материалов (плакированных порошков, пирофьюз), позволяющих добиться стехиометричности состава по всему объему порошковой смеси, показали стабильность реализации процессов синтеза. Это позволяет говорить о макроскопической концентрационной неоднородности реагирующей порошковой смеси, как об одном из вероятных определяющих факторов обеспечения технологических режимов синтеза.

Экспериментально наблюдается повышение реакционной способности материалов, приводящее к снижению порога инициирования реакции, температуры превращений и к уменьшению продолжительности взаимодействия компонентов, при интенсивном механическом воздействии. Основными факторами механической активации при динамическом нагружении реагирующих порошковых компактов можно считать пластическую деформацию кристаллической структуры материала и удаление оксидных и адсорбированных слоев с поверхности частиц порошковой смеси. Кроме того, для реализации химических превращений необходимо образование плотных композитов из реагирующих компонентов, в которых происходит резкое увеличение поверхности их контактов, а также повышение коэффициента температуропроводности.

Сформулированы следующие задачи исследования:

Для исследования законов деформирования реагирующих порошковых тел, способных к безгазовым экзотермическим превращениям, разработать модель реагирующей порошковой среды, учитывающую наличие исходной структуры концентрационной неоднородности, возможность механической активации реагирующих порошковых материалов, изменение структурных и физических параметров состояния порошковой среды в процессе механохимических превращений.

Создать схему моделирования механохимических процессов в реагирующем порошковом слое при интенсивном механическом нагружении, позволяющую исследовать сопряженные процессы механической модификации порошковой среды, тепловые эндо- и экзотермические процессы, сопровождающие пластическое деформирование, фазовые и химические превращения, возможные процессы фильтрации расплавленного компонента, макрокинетику химических превращений.

Разработать алгоритм и методику численного анализа механохимических процессов в реагирующем порошковом слое.

Провести вычислительные эксперименты по выявлению определяющих факторов макрокинетики механохимических превращений.

Вторая глава диссертации посвящена формулированию физико-математической модели реагирующей порошковой среды. Рассмотрены динамически-нагруженные порошковые среды, способные к безгазовым экзотермическим химическим превращениям. Предполагается, что смесь порошков реагирующих компонентов и инертного наполнителя (продукта реакции), предварительно спрессована до состояния плотной упаковки.

В основу моделирования положена концепция моделирования физико-химических процессов в реагирующих порошковых системах:

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 увеличить ее реакционную способность.
3. Предварительное прессование порошковой смеси обеспечивает образование связей между частицами, поэтому к моделированию механического поведения порошкового тела применим подход механики пористых сред.
4. Вызванный экзотермичностью механохимических превращений прогрев может определять фазовые переходы и плавление легкоплавкого компонента. В этом случае реагирующая порошковая среда представляется твердофазным каркасом, насыщенным расплавом легкоплавкого компонента.
5. Для реагирующего слоя порошковой среды закон сохранения энергии может быть представлен краевой задачей теплопереноса с источниками и стоками. С момента прогрева реагирующей порошковой среды до температуры плавления легкоплавкого компонента, краевая задача представляется системой двухтемпературных уравнений теплового баланса с начальными и граничными условиями для температур твердофазного каркаса и жидкой фазы легкоплавкого компонента. Все теплофизические параметры считаются эффективными характеристиками гетерогенных микрообъемов порошковой среды, зависящими от температуры и локальных структурных параметров. Считается, что для микрообъемов реагирующей смесевой порошковой среды выполняется условие температурной гомогенности.
6. Расплав легкоплавкого компонента порошкового смеси может перемещаться в пористом твердофазном каркасе под действием градиента порового давления, обеспечивая конвективный тепло- и

массоперенос. Моделирование процессов тепло- и массопереноса в микрообъемах многофазных гетерогенных реагирующих порошковых сред может быть проведено с позиций механики зернистого слоя.

7. Макрокинетика безгазовых экзотермических превращений представляется многоуровневой моделью реакционной ячейки аррениусового типа с параметрами, зависящими от масштаба структурной неоднородности, концентрационно-фазового состава в локальных микрообъемах реагирующей порошковой среды, степени механической активации. 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.

8. Возможно уплотнение порошкового материала типа Ti-C, тугоплавкий каркас которого обладает низкой сопротивляемостью сдвиговым напряжениям, вызванное переупаковкой реагирующих порошковых частиц уже на первых этапах нагружения. При высокоэнергетическом воздействии термомеханическая активация локализуется в поверхностных слоях порошковых частиц. С некоторого порогового значения интенсивности внешнего воздействия это может привести к локальным химическим превращениям и расплаву поверхностных слоев частиц, вследствие чего порошковый материал начинает вести себя как суспензия твердых частиц в расплаве.

Реальное порошковое тело представляется модельной гетерогенной смесью реагирующих компонентов A и B с инертным наполнителем, обладающей детерминированными структурными параметрами, физическими и химическими характеристиками. Порошковая смесь моделируется совокупностью частиц компонентов. Под компонентом гетерогенной среды будем понимать совокупность элементов структуры с одинаковыми физико-механическими свойствами. 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.

Модельная структура представляется твёрдым каркасом из порошковых частиц со сквозной пористостью, образующим в пространстве регулярную пространственную структуру ячеек концентрационной неоднородности. Элемент структуры концентрационной неоднородности модельной реагирующей порошковой смеси представлен на рис.1. Смесь, имеющая заданную в среднем концентрацию компонентов, неоднородна по объёму ячейки периодичности с размерами $a \times a \times b$ – реакционной ячейки. По объему элемента макроскопической структуры слоя смеси концентрационная неоднородность задается изменением концентрации компонентов в направлении b, в предположении, что заданная доля легкоплавкого компонента δ сконцентрирована у левой грани ячейки $a \times a$ в ее 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 слоя смеси.

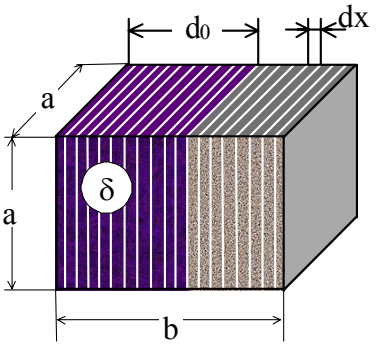


Рис.1. Ячейка концентрационной

Задачи механики реагирующих гетерогенных сред требуют введения дополнительных параметров и уравнений, описывающих в рамках связанной нелинейной задачи математической физики кинетику химических превращений, тепловые эффекты реакции, а также зависимость реакционной способности материала от эволюции механического состояния. Предлагается рассматривать параметр макроскопической структуры концентрационной неоднородности b/a, а также параметры макрокинетики химических превращений, построенные для реакционной ячейки, в качестве дополнительных параметров физической модели реагирующей порошковой среды.

Периодическая структура неоднородной среды может быть рассмотрена как возможная реализация случайной неоднородной структуры, либо как вспомогательная структура, позволяющая получить прогноз процессов в локальных микрообъемах композитных материалов стохастической структуры.

Начальные напряжения и деформации в гетерогенной порошковой среде полагаются равными нулю.

Для описания микромеханики процесса пластического деформирования пористой среды законы сохранения массы, импульса и энергии должны быть дополнены уравнениями состояния пористого тела. Для получения уравнений состояния, определяющих поведение материальной точки пористой порошковой среды, используем модель единичной ячейки В.Ф. Нестеренко, которая, в рамках сферически-симметричной модели, удовлетворяет следующим требованиям: а) совпадение порядков

характерных размеров модели и порошка, задаваемое равенством масс ячейки и реальной частицы; б) равенство удельных объемов порошка и модели; в) при относительном объеме пор (пористости) $\Pi_0>\Pi^*$ совпадение объемов пластически деформируемого материала и пустот в порошке при пористости Π^* (Π^* соответствует минимальной пористости исходного порошка, достигаемой только за счет переукладки частиц); при $\Pi_0<\Pi^*$ равенство объемов материала, испытывающего пластическое течение, и пустот в исходном состоянии; г) зависимость предела текучести и вязкости от температуры; д) самосогласованность модели, то есть выполнение условия равенства времени роста t_p, давления $P(t)$ на внешней поверхности модельной ячейки и времени схлопывания поры t_α, $t_\alpha = t_p$. Центральная часть единичной ячейки с радиусом c представляет собой недеформируемую область частицы порошка на стадии процесса схлопывания поры. Геометрические параметры имеют вид:

$$b_0^{'} = \frac{d}{2}\sqrt[3]{\frac{1}{1-\Pi_0}}; \quad a_0^{'} = \frac{d}{2}; \quad c = \frac{d}{2}\sqrt[3]{2-\frac{1}{1-\Pi_0}}; \quad \frac{1}{1-\Pi} = \left(\frac{a_n^{'}}{a_0^{'}}\right)^3 + \left(\frac{1}{1-\Pi_0}-1\right),$$

где d-диаметр частицы, a’ и b’ – внутренний и внешний радиусы модельной сферы. В полярной системе координат, связанной с центром единичной ячейки, уравнения состояния пористого порошкового тела представляются соотношениями:

$$P(t) = 2\int_{a_n^{'}}^{b_n^{'}}\left[\sigma_T(T) - 6\eta(T)\cdot\left(\frac{\dot r}{r}\right)\right]\frac{\partial r}{r} - \rho_s\left[(a_n^{'}\cdot\ddot a_n^{'} + 2\dot a_n^{'2})\left(1-\frac{a_n^{'}}{b_n^{'}}\right) - \frac{1}{2}\dot a_n^{'2}\left(1-\frac{a_n^{'4}}{b_n^{'4}}\right)\right];$$

$$\rho_s c_s \dot T = -2\sigma_T(T)\frac{\dot r}{r} + 12\eta(T)\cdot\left(\frac{\dot r}{r}\right)^2;$$

$$b_n^{'} = \left[a_n^{'3} + a_0^{'3}\cdot\left(\frac{1}{1-\Pi_0}-1\right)\right]^{1/3}; \; r = \left(r_0^3 - a_0^{'3} + a_n^{'3}\right)^{1/3}; \; a_n^{'} \ge c = \frac{d}{2}\sqrt[3]{2-\frac{1}{1-\Pi_0}}; \; \Pi_0 \le \Pi^*.$$

Здесь $\sigma_T(T)$ и $\eta(T)$ – зависимости предела текучести и вязкости материала порошковых компонентов от температуры; ρ_s – плотность; c_s – теплоемкость материала.

Модель единичной ячейки используется покомпонентно для каждой твердофазной составляющей порошковой среды. Такой подход позволяет исследовать локальное поведение частиц порошкового компакта на микроскопическом уровне. В микрообъемах порошкового тела предлагается производить оценки степени уменьшения пористости, пластического деформирования и разрушения поверхностных слоев частиц порошковой среды в каждый момент действия импульса механической нагрузки по возможности диссипации квоты энергии внешнего механического воздействия (ударного импульса) на работы пластического деформирования и разрушения.

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.

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.

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

$$W_\partial = \frac{24c_v}{d^3}\int_{a_n^{'}}^{b_n^{'}}(T-T_0)r^2dr,$$ где c_v – теплоемкость.

Разница между удельной энергией сжатия W и удельной энергией, диссипируемой в окрестности сферической поры на стадии ее схлопывания, $W_д$ представляет собой микрокинетическую энергию:

$W_k = W - W_д$. Она расходуется на очищение поверхностных контактных слоев частиц, их диспергирование и, возможно, уплотнение порошкового материала. С увеличением импульса приложенной нагрузки уменьшается доля энергии ударного импульса, диссипированной на пластическую деформацию и вязкое затекание пор, растет доля энергии, которая может быть израсходована на разрушение поверхностных слоев частиц.

Энергия, необходимая для разрушения поверхностных слоев частиц микрообъема:

$W_o = \sum_{i=1}^{M} \frac{2\pi\left(1-\nu_i^2\right)}{E_i} K_{Ii}^2 S_{чi}$, где M – число частиц в микрообъеме, K_I –значение трещиностойкости, $S_{чi}$ – площадь поверхности частицы.

Работа, совершенная при разрушении поверхностных слоев частиц, обеспечивает активацию реагирующих компонентов порошковой смеси, а также, в дополнение работы пластической деформации частиц, определяет источники тепла в уравнениях теплового баланса. Запас неизрасходованной энергии ударного импульса, необходимой для диспергирования частиц, может быть оценен, исходя из баланса энергии разрушения твердого тела

$W = K\left(\sigma_T \varepsilon + \frac{12\gamma}{d} + \frac{\rho V^2}{2}\right)$, где σ_T – предел текучести вещества, ε – предельное относительное удлинение, γ – удельная поверхностная работа разрушения, ρ – плотность, V – средняя скорость частиц после разрушения, K – эмпирический коэффициент.

Особенность поведения экзотермически реагирующих порошковых материалов может проявиться в их специфической реакции на увеличение интенсивности механического воздействия. Возможно уплотнение порошкового материала, вызванное переупаковкой порошковых частиц уже на первых этапах нагружения вследствие процессов, изложенных в п. 8 концепции моделирования физико-химических процессов в реагирующих порошковых системах. Реализация такого режима ударного уплотнения возможна для порошковых компактов типа Ti-C, тугоплавкий каркас которых слабо сопротивляется сдвиговым напряжениям. Для исследования возможности этого явления вводится дополнительный структурный уровень физического моделирования реагирующего порошкового материала – уровень порошковой частицы. Считается, что гипотеза о гомогенности состояния микрообъема порошковой среды не выполняется по объему отдельной порошковой частицы и скорость прогрева приповерхностных слоев частиц определяется вторым уравнением состояния пористого порошкового тела. Интенсивность и сама возможность химических превращений, инициированных в процессе динамического нагружения, является следствием термомеханической активации реагирующих компонентов, реализующейся, в первую очередь, в поверхностных слоях порошковых частиц.

Реагирующее порошковое тело представляет собой сложную систему с многообразными механизмами теплового взаимодействия. К таким механизмам относятся: 1) Теплопроводность и термические напряжения в твердофазном каркасе. 2) Конвективный теплообмен между каркасом и потоком жидкой фазы легкоплавкого компонента. 3) Теплопроводность неподвижной жидкой фазы в слое.

Тепловые процессы в зернистом слое удовлетворяют закону Фурье, если рассматривать слой как квазигомогенную среду. В отсутствии жидкой фазы для определения эффективной теплопроводности порошковой среды λ_S применимы зависимости коэффициента теплопроводности в виде биноминальной функции:

$$\lambda_S = \lambda_k\left(1 - \frac{3}{2}\Pi\right)\cdot, \quad \Pi \le 0.1; \quad \lambda_S = \lambda_k\left(1-\Pi\right)^{3/2}\cdot, \quad \Pi > 0.1,$$

где λ_k – эффективный коэффициент теплопроводности каркаса.

Коэффициент теплопроводности в насыщенном жидкой фазой зернистом теле будем оценивать с учетом решения модельной задачи об определении эффективной теплопроводности дисперсной среды с одинаковыми сферическими частицами без учета каркасной проводимости, конвекции и излучения:

$$\lambda_{S1} = \lambda_з \frac{\chi(12-11\Pi)+11\Pi-6+\sqrt{[\chi(12-11\Pi)+11\Pi-6]^2+(7\chi\Pi+24-7\Pi)(\chi+17-10\Pi)}}{7\chi\Pi+24-7\Pi},$$

где $\chi = \lambda_з / \lambda_C$, $\lambda_з$ – эффективный коэффициент теплопроводности зерна, λ_c – коэффициент теплопроводности жидкофазного компонента

При моделировании конвективного массопереноса жидкофазного компонента пренебрегается капиллярными силами, силами Архимеда, капиллярного осмоса и т.п. Предлагается рассматривать вынужденную фильтрацию жидкой фазы под действием термокапиллярных сил P_{tk} и поровых

напряжений во время действия импульса механической нагрузки с учетом несущей способности твердофазного каркаса $P_{жf}$:

$$P_{ж} = P_{tk} + P_{жf},\ P_{tk} = \left[C_b\alpha_b - \left(C_a\alpha_a + \Pi\right)\right]\frac{\left(T - T_{пл}\right)}{1-2\nu}E\ ,$$

где C_a и C_b – объемные концентрации твердофазных и жидких компонентов, α_a и α_b – коэффициенты температурного расширения каркаса и расплавленного компонента, $T_{пл}$ – температура плавления легкоплавкого компонента порошковой системы. Для учета несущей способности твердофазного каркаса, зависящей от температуры, предлагается использовать жесткопластическую модель сплошной среды. В этом случае несущая способность твердофазного каркаса будет определяться зависимостью эффективного предела текучести от температуры. Для заданного среднего давления ударного импульса P_f поровые напряжения во время действия импульса механической нагрузки задаются выражением: $P_{жf} = P_f - C_a\,\sigma_T(T)$.

В насыщенной пористой среде пренебрегается вязкими напряжениями в жидкой фазе, силами инерции, пульсационным переносом импульса и кинетической энергией пульсационного движения. С учетом этих допущений, из закона сохранения импульса следует связь между скоростью фильтрации жидкой фазы легкоплавкого компонента и градиентом давления в насыщенной пористой изотропной среде, соответствующая линейному закону Дарси. Применимость закона Дарси, задающего линейную зависимость между градиентом порового давления и скоростью потока, определяется малостью значений параметра Рейнольдса, характерных для рассматриваемых процессов фильтрации расплава.

Под скоростью химической реакции подразумевается количество вещества, реагирующего в единице объема за единицу времени. Эта величина является функцией от температуры и концентрации веществ, участвующих в реакции. Поскольку легкоплавкий компонент в жидкой фазе может перемещаться в пористом каркасе, скорость реакции оценивается по степени превращения z тугоплавкого компонента: $w = \partial z/\partial t$. Макрокинетическое уравнение для степени превращений z в дифференциальной форме представляется произведением аррениусовской функции температуры на функцию φ от глубины превращений, которая определяется типом реакции:

$$w = k_0\exp(-E_a/RT)\varphi(z) = \Phi\left(T,z\right),\ \text{где } \varphi(z) \text{ – функция торможения.}$$

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

Предэкспоненциальный множитель k_0 определяется по известным экспериментальным результатам исследования горения рассматриваемой реагирующей смеси «эталонной» структуры. В качестве «эталонной» для лабораторного образца рассмотрена структура, отвечающая однородному распределению концентраций компонентов смеси и удельного объема пор.

С учётом того, что толщина образовавшегося слоя продукта реакции в рассматриваемых реагирующих смесях изменяется по степенному закону реакционной диффузии, предэкспоненциальный множитель считается зависящим от размера элемента структуры концентрационной неоднородности структуры: $k_0=\underline{k}/b^{n+1}$, где $\underline{k}$ – значение k_0, отвечающий реакционной ячейке единичной толщины, n – порядок степенного закона, причем n может быть дробным.

Изменение реакционной способности порошковой смеси при механическом воздействии учтено заданием параметра энергии активации химических превращений в виде:

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

где: E_0 – параметр энергии активации превращений рассматриваемой реагирующей смеси в отсутствии механического воздействия; H – функция Хевисайда; P_i^* – критические значения давления $P=P(t)$ ударного импульса, определяющие включение того или иного механизма активации; α_i – параметры, определяющие вклад работы механического воздействия A_i, изменяющей, по i-му механизму, реакционную способность смеси.

Коэффициенты α_i являются согласующими параметрами модели реакционной ячейки реагирующего порошкового материала и определяются при моделировании лабораторных экспериментов. К согласующим параметрам модели относится и значение коэффициента $\underline{k}$.

Изменение порогового критерия инициирования реакции учитывается введением локального условия реакционной эквивалентности реагирующей смеси. Предлагается условие реакционной

эквивалентности состояний реагирующей смеси, различающихся значениями параметра энергии активации, рассмотреть в виде равенства параметров реакционной активности:

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

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

Третья глава диссертационной работы посвящена моделированию механохимических процессов в слое реагирующей порошковой смеси. Порошковый компакт представляется реагирующим слоем, если в каждый момент времени можно выделить произвольный набор сечений реагирующего порошкового тела, перпендикулярных некоторому направлению, названному главным, на которых микроскопические характеристики механохимических процессов, эффективные параметры состояния среды, концентрационные и фазовые характеристики структуры, и т.п. могут считаться постоянными. Направление, перпендикулярное этим сечениям, является направлением развития механохимических процессов. Такой подход позволяет ставить задачу моделирования физико-химических процессов в одном главном направлении. Указанным условиям удовлетворяет нагружение слоя порошковой смеси макроскопически плоским ударным импульсом, распространяющимся с заданными амплитудой и скоростью, а также взрывное прессование порошков в цилиндрической ампуле сохранения. Реагирующий слой моделируется последовательностью реакционных ячеек, каждая из которых представляет элемент макроскопической структуры концентрационной неоднородности реагирующей порошковой смеси. Сторона b ячейки периодичности выбрана перпендикулярно поверхности инициирования механохимических превращений. Условие тепловой гомогенности принимается в каждом сечении реакционной ячейки, перпендикулярном главному направлению. Это позволяет формулировать основные законы сохранения для микрообъемов реакционных ячеек относительно локальных свойств компонентов и эффективных параметров микрослоев порошкового материала в сечениях реагирующего слоя. Выбор числа реакционных ячеек, необходимого для адекватного представления механохимических процессов в реагирующем порошковом материале, определяется условиями моделируемого эксперимента: 1) При моделировании процесса распространения фронтов инициирования химических превращений и горения достаточно толстого слоя (полупространства) порошковой смеси, набор реакционных ячеек должен обеспечить условия стационарности параметров состояния в глубине порошкового материала; 2) Моделирование механохимических процессов в слое реагирующей порошковой смеси конечной толщины требует учета соотношения размеров ячейки и толщины слоя.

С использованием модели реагирующего слоя построена схема компьютерного моделирования механохимических процессов в реагирующем порошковом материале, учитывающая связанность кинетики химических превращений с процессами механической модификации порошкового компакта на макро и микро уровнях при интенсивном механическом воздействии, фазовых переходов материалов компонентов, установления теплового баланса в микрообъемах порошковой среды и по всей толщине слоя, конвективного массопереноса. Особенностями схемы моделирования являются: 1) Учет эволюции структурных параметров порошковой среды, параметров термодинамического состояния, физических свойств материала и реакционной способности реагирующих компонентов на всех этапах механохимических превращений. 2) Разделение решения связанных краевых задач. Это достигается рассмотрением задач на разных структурных уровнях. На макроскопическом уровне используются эффективные параметры пористой среды за фронтом ударного импульса. На микроскопическом уровне механическое поведение порошковой среды исследуется в рамках модели единичной ячейки на каждом шаге по времени покомпонентно. 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. Задача фильтрации расплава легкоплавкого компонента рассмотрена для двух смежных микрослоев порошкового тела. Связанность решений этих задач достигается итерационным уточнением всех параметров модели в каждый момент времени. 3) Применением решений модельных краевых задач, встроенных в дискретную схему компьютерного моделирования.

В рассматриваемой модели прогрев и экзотермическая реакция синтеза, рассматриваются в области температур $[T_0,T_1]$, где T_0 – начальная температура смеси, а T_1 – температура реагирующей смеси, при которой пористый каркас теряет несущую способность. Процессы «дожигания» смеси при температурах, больших T_1, не исследуются.

Считается, что каждый момент действия импульса механической нагрузки приходится на порошковую среду с текущими значениями пористости, температуры, концентрационно-фазовых и др.

параметров состояния. Возможность реализации различных нелинейных и несимметричных механизмов пластического деформирования оценивается по достижению пороговых значений пластических деформаций компонентов порошковой смеси, давлений ударного импульса и наличия внутренней энергии деформируемой порошковой системы, поглощенной на шаге нагружения. Начало пластического деформирования компонентов порошковой смеси определяется достижением давления за фронтом импульса механической нагрузки пороговых значений. В случае, когда можно пренебречь процессами вязкой диссипации, соотношение, определяющее работу пластического затекания пор на i-м этапе нагружения, принимает вид

$$\Delta W^{(j)}{}_{iT} = \frac{2\sigma^{(j)}{}_{Tcp}}{3\rho^{(j)}{}_{s}}\left|F(x_0) - F(x_1)\right|; \quad F(x) = \ln x - 1; \quad x_{0i} = \frac{1}{\Pi_{(i-1)}}; \quad x_1 = \frac{1-\Pi_{(i-1)}}{\left(1-\Pi_i^j\right)\Pi_{(i-1)}};$$

где $\Pi_{(i-1)}$ и Π_i^j – значения относительного объема пор на двух последующих этапах пластического деформирования (по времени и покомпонентно), $\sigma^{(j)}{}_{Tcp}$ и $\rho^{(j)}{}_{s}$ – средний предел текучести и плотность j-го пластического компонента смеси.

Если выполняется условие реализации «струйного» режима деформирования компонентов порошковой среды, то, по истечению возможности пластического деформирования компонентов, оценивается степень разрушения поверхностных слоев порошковых частиц. Для j-го компонента порошковой смеси степень разрушения поверхностных слоев частиц определяется долей поверхности $\Delta s_ч^{(j)} / s_ч^{(j)}$, очищенной за счет струйных течений материала, которую можно оценить с использованием выражения для работы разрушения поверхностных слоев:

$$\Delta W^{(j)}{}_{o} = \sum_{i=1}^{M} \frac{2\pi\left(1-\nu^{(j)}{}_i^2\right)}{E^{(j)}{}_i} K^{(j)}{}_{Ii}^2 \Delta S^{(j)}{}_{чi},$$

где $\Delta W^{(j)}{}_{o}$ – оставшаяся энергия импульса механической нагрузки, неизрасходованная на шаге нагружения на пластическое деформирование частиц, или разрушение поверхностных слоев частиц других компонентов. В уравнении теплового баланса эта доля энергии определит прирост источника тепла механической природы.

При появлении достаточного количества жидкой фазы порошковый материал типа Ti-C может рассматриваться как суспензия взаимодействующих твердых частиц в расплаве. Численное значение эффективной вязкости порошкового материала при этом может существенно уменьшиться, вплоть до потери несущей способности порошкового каркаса. В качестве условия потери устойчивости порошкового каркаса рассматривается достижения размера слоя $[R_j, r_{\delta j}]$ заданной доли ε толщины модельной полой сферы $(b'-a')$.

Предложена следующая схема оценки возможности реализации и моделирования процесса ударного уплотнения микрослоев порошкового материала в режиме «переупаковки» для каждого микрослоя порошковой среды: 1. Определяется момент действия ударного импульса, на котором состояние поверхности частиц реагирующего легкоплавкого компонента удовлетворяет условиям запуска химических превращений. 2. Если $\Pi > \Pi_{min}$ на следующих шагах действия ударного импульса, то вычисляется температура поверхностного слоя при $r=d/2$. 3. При выполнении условий инициирования химических превращений оценивается температура поверхностного слоя частиц с учетом теплового эффекта реакции и тепловых потерь на фазовые переходы. 4. Оценивается размер слоя частиц, прогретого до температуры $T \geq T_к$ за момент времени Δt действия ударного импульса в процессе теплопереноса. 5. Оценивается степень механохимических превращений реагирующих компонентов на шаге по времени нагружения. 6. Проверяется условие потери устойчивости порошкового каркаса. 7. П.п. 2. – 6. исполняются на каждом шаге действия импульса механической нагрузки после оценок реализации процессов сферически-симметричного затекания пор.

Закон сохранения энергии для тепловых процессов в реагирующем порошковом слое представляется в форме уравнения с переменными коэффициентами. Учитывается возможность теплопотерь на фазовые переходы, а также изменение параметров с изменением температуры. Все коэффициенты уравнения являются локальными эффективными характеристиками гетерогенной среды.

Прогрев может привести к плавлению легкоплавкого компонента смеси с некоторого момента времени. В этом случае реагирующий слой представляется каркасом, образованным тугоплавкими компонентами и продуктами реакции, в котором возможно движение жидкофазного компонента. Для описания тепловых процессов в насыщенной жидкой фазой легкоплавкого компонента реагирующей порошковой среде предлагается использовать двухтемпературные уравнения теплового баланса. Температурный режим определяется температурными профилями T_s – твердофазного каркаса (состоящего из твердых реагентов и продуктов синтеза) и T_c – для жидкой фазы. Система уравнений теплового баланса представляется в виде:

$$\left(1-\Pi_C\right)\frac{\partial\left(\rho_s c_s T_s\right)}{\partial t} + \alpha_v f_T\left(T_s - T_c\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left[\lambda_s\left(1-\Pi_C\right)\frac{\partial T_s}{\partial x}\right] + Q_0\frac{\partial z}{\partial t} - \beta_T + \varphi,$$

$$\Pi_C \frac{\partial(\rho_c c_c T_c)}{\partial t} - \alpha_v f_T (T_s - T_c) = \frac{\partial}{\partial x}\left[\lambda_c \Pi_C \frac{\partial T_c}{\partial x}\right] - c_c G_c \frac{\partial T_c}{\partial x},$$

где ρ_s – эффективная плотность материала каркаса, ρ_c – плотность жидкой фазы легкоплавкого компонента порошковой смеси, c_S – эффективная теплоемкость материала твердофазного порошкового каркаса при отсутствии деформации, c_C – теплоемкость расплава легкоплавкого компонента каркаса при отсутствии деформации, Π_C – эффективная пористость твердофазного каркаса, α_v – коэффициент объемного внутреннего теплообмена между жидкой фазой и каркасом, λ_s, – эффективный коэффициент теплопроводности материала каркаса, λ_c, – коэффициент теплопроводности жидкой фазы, $Q\partial z/\partial t$ и β_T – источники и стоки, определяемые экзо- и эндотермическими эффектами физико-химического поведения реагирующей смеси соответственно, φ - мощность тепловых источников за счет пластической деформации, $G_C=\rho_C v$ – расход жидкой фазы, f_T – относительная поверхность теплообмена в сечении порошкового слоя, которая корректирует значение коэффициента объемного внутреннего теплообмена, полученное из решения модельной задачи о тепловом взаимодействии единичной частицы с потоком жидкости, v – скорость движения жидкой фазы. Индексы c и s определяют принадлежность эффективных параметров к жидкой фазе и тугоплавкому каркасу порошкового тела соответственно.

Начальные условия и граничное условие на передней грани краевой задачи теплового баланса представляются профилем распределения температур по толщине модельного реагирующего слоя.

При моделировании процессов в тонком слое смеси реагирующих порошковых компонентов, имеющем теплоизоляцию на задней границе, противостоящей передней грани, условие равенства нулю градиента температуры определяет нулевой поток тепла на теплоизолированной границе. При моделировании сверхбыстрых механохимических превращений в реагирующем порошковом слое теплопотери слоя на его задней границе можно считать пренебрежимо малыми. Для толстого слоя порошковой среды (полупространства) вводится в рассмотрение число модельных реакционных ячеек, обеспечивающее условие стационарности параметров состояния в глубине реагирующей смеси, которому отвечает требование малости градиента температуры на задней границе. Таким образом, для указанных практически значимых случаев поведения реагирующего порошкового слоя моделирование тепловых процессов можно проводить при условии задания на задней границе расчетной области нулевого градиента температур.

В качестве переменных параметров уравнений для слоя реагирующей порошковой среды предлагается использовать температурные зависимости физических характеристик компонентов порошкового тела, представленные значениями, осредненными по микрослоям.

Рассматривается вынужденная фильтрация расплава в главном направлении протекания механохимических процессов в реагирующем слое. Это движение возможно, если перед зоной прогрева присутствует открытая пористость и если существует перепад порового давления. Из-за значительных градиентов температур в реагирующей смеси, перепад давления определяется главным образом термокапиллярными силами и поровым давлением во время действия импульса механической нагрузки. Для оценки скорости фильтрации жидкой фазы, конвективных тепло- и массопереносов используется закон фильтрации Дарси для двух смежных микрослоев реагирующего порошкового материала.

В четвертой главе изложен алгоритм компьютерного моделирования механохимических процессов в реагирующем порошковом слое. Алгоритм компьютерного моделирования механохимических процессов реализует схему моделирования процессов механохимических превращений в слое порошковой смеси реагирующих компонентов и инертного наполнителя, подвергнутом динамическому механическому воздействию. На каждом шаге по времени использованный энергетический подход позволяет выделить составляющие диссипированной энергии, затраченной на реализацию различных физических механизмов модификации порошковой смеси, получить прогноз изменения удельного объема пор, степени пластической деформации кристаллической структуры компонентов в процессе затекания пор и разрушения, степени разрушения поверхностных слоев порошковых частиц в каждом сечении модельной порошковой структуры, оценить изменение размеров реакционных ячеек, и т.п. Анализ изменения состояния порошковой среды сопровождается оценкой возможности потери устойчивости структуры микрослоя и реализации режима «переупаковки» порошковых частиц. Подобный режим уплотнения определяется сменой механизмов внутреннего трения порошковой среды с вязкопластического уплотнения твердой деформируемой порошковой смеси на вязкопластическое течение концентрированной суспензии твердых частиц в расплаве. Оценивается возможность реализации струйных течений материала порошковых частиц. Этот этап ассоциируется с разрушением поверхностных слоев частиц порошкового тела. Тепловые потери на фазовые переходы материала компонентов порошковой среды определяют стоки энергии в уравнениях теплового баланса. С момента появления расплава в качестве уравнений теплового баланса

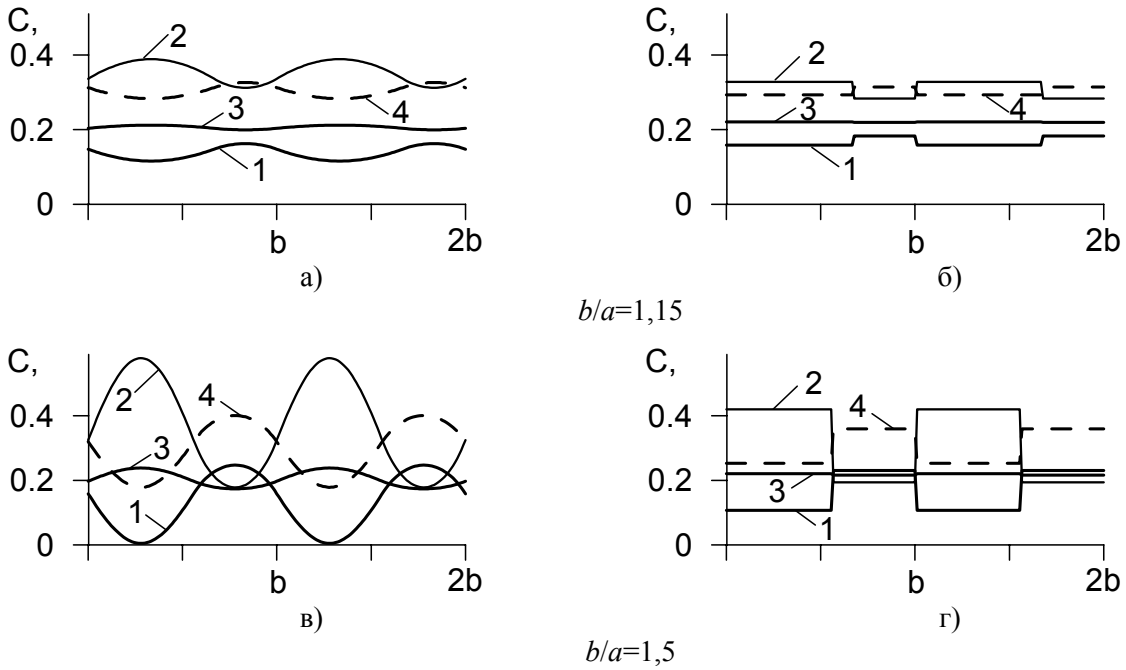
используются двух температурные уравнения теплопереноса, в которых учитывается теплообмен между твердой и жидкой фазой, а также изменение температуры за счет фильтрации жидкости в поры. Возможность фильтрации расплавленного материала определяется наличием градиента порового давления и открытой пористости. Учитывается градиент давления, вызванный ударным импульсом и термокапиллярными силами. При выполнении условий запуска химических превращений учитывается появление в уравнениях теплового баланса источников тепла химической природы, мощность которых определяется значением теплового эффекта реакции и скоростью превращений. Преодоление порога запуска химических превращений происходит в результате прогрева смеси или понижения самого порога запуска в результате механической активации. Изменение реакционной способности реагирующей смеси компонентов в процессе ударного нагружения и на всех последующих этапах механохимических превращений учитывается заданием всех параметров уравнения макрокинетики химических превращений как функций от параметров состояния реакционной ячейки. Корректируются параметры структуры и состояния порошкового материала, определяемые изменением концентраций компонентов и пористости, образованием продукта химических превращений, модификацией фазового состава компонентов и возможной фильтрацией расплава, теплофизических свойств и характеристик макрокинетики химических превращений и т.п. Нестационарная задача теплового баланса порошкового слоя решается численно с применением неявной центрально-разностной схемы метода конечных разностей с итерационным уточнением с учетом эволюции тепловых полей в каждый момент времени. Цикл итерационного уточнения на каждом шаге по времени обеспечивает сходимость решения нестационарной краевой задачи теплового баланса, учет существенной физической и геометрической нелинейности модели реагирующей порошковой среды, все параметры которой зависят от параметров состояния компонентов и характеристик структуры порошкового слоя. Связанные процессы механической модификации порошковой среды, фазовых переходов, безгазовых экзотермических химических превращений реагирующих компонентов, фильтрации расплава легкоплавкого компонента моделируются на различных структурных уровнях с привлечением качественных методов. На последнем этапе определяются макрокинетические параметры механохимических процессов и режимы синтеза.

В пятой главе приведены результаты вычислительных экспериментов по моделированию механического поведения реагирующих порошковых систем. Исследуются физико-химические механизмы взаимодействия в порошковых смесях реагирующих компонентов и инертного наполнителя с макроскопическим соотношением реагирующих компонентов, соответствующим стехиометрии рассматриваемых химических реакций, а в качестве инертного наполнителя рассмотрены порошковые частицы соответствующих продуктов химических превращений. Исследовано влияние параметров, характеризующих макроскопическую структуру концентрационной неоднородности, на кинетику протекания безгазовых экзотермических превращений в реагирующей порошковой смеси. Изучены факторы, определяющие изменение реакционной способности реагирующих компонентов порошковой смеси. Выявлены роли различных физических механизмов (процессов теплопереноса, фильтрации, фазовых переходов компонентов, пластического деформирования кристаллической структуры, вязкого течения, разрушения поверхностных слоев порошковых частиц и т.п.) на специфику поведения реагирующих порошковых смесей. Изучены зависимости кинетики механохимических превращений, условий инициирования химических реакций, структуры прореагировавшего порошкового компакта от структурных параметров исходного порошкового тела (пористости, размера частиц, параметра структуры макроскопической концентрационной неоднородности). Выявлены факторы, выделяющие специфику поведения экзотермически реагирующих порошковых смесевых сред. Получены оценки достоверности результатов компьютерного моделирования.

В качестве объекта исследования выбраны порошковые системы типа Ti-Al, Ni-Al и Ti-C, способные к самораспространяющемуся высокотемпературном синтезу. Моделируется поведение порошковых смесевых компактов, в которых реагирующие компоненты прошли предварительную механическую активацию. Энергии активации химических превращений определяются из аррениусовых зависимостей формальной кинетики между скоростью химической реакции и температурой горения после подстановки экспериментально определенных значений скорости реакции, степени превращений и плотности реагентов. Исследуются физико-химические механизмы взаимодействия в порошковых смесях реагирующих компонентов и инертного наполнителя с макроскопическим соотношением реагирующих компонентов, соответствующих стехиометрии рассматриваемых химических реакций, а в качестве инертного наполнителя рассмотрены порошковые частицы соответствующих продуктов химических превращений.

Применение разработанной методики компьютерного моделирования позволяет с единых позиций объяснить многообразие и многостадийность механохимических процессов в реагирующих порошковых материалах на всех этапах ударного синтеза. Исходные концентрации компонентов модельных структур Ni-Al-NiAl приведены на рис. 2 для гладкой и ступенчатой функций распределения

концентраций. Рассмотрен образец порошковой смеси Ni+Al+33 мас. % NiAl, стехиометричной для образования моноалюминида никеля, с размерами частиц d=4,5 мкм, предварительно спрессованной до достижения удельного объема пор $П_0$=0,3. Предполагается, что в процессе подготовки порошкового компакта в нем сформирована макроскопическая структура концентрационной неоднородности, характеризуемая объемом элемента структуры $a^2 b$=9 10^{-9} м^3, причем у левой грани элемента структуры сконцентрировано 60 % алюминия – δ=0,6 (по объему смеси реагирующих компонентов без учета пористости). В качестве характерного размера агломерата частиц алюминия d_0 рассмотрен диаметр сферы из порошковой смеси, включающей рассмотренную долю частиц алюминия. В качестве начальной температуры порошкового компакта T_0 рассмотрим значение 293 К. Значение параметра макроскопической структуры концентрационной неоднородности b/a=1,09 отвечает порошковой смеси, близкой к однородной.



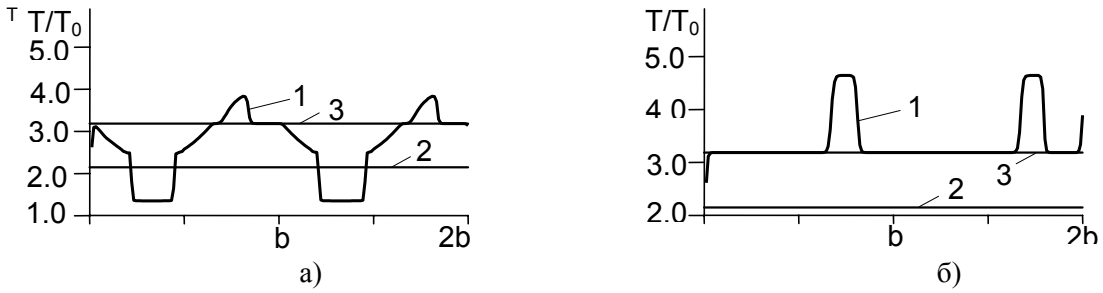
b/a=1,15

b/a=1,5

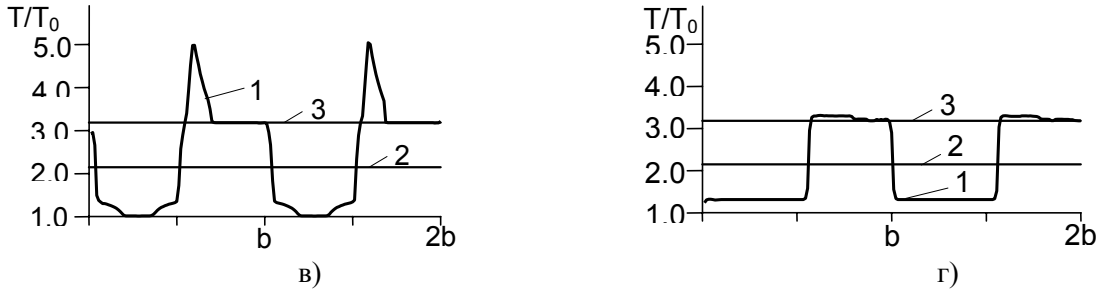
Рис. 2. Распределение исходных концентраций C компонентов смеси Ni+Al+33 мас. % NiAl, и удельного объема пор П по толщине слоя из двух реакционных ячеек для различных значений параметра b/a. $П_0$=0,3; δ=0,6. Линии 1 – Ni; 2 – Al; 3 – NiAl; 4 – П.

На рис. 3 приведены распределения температуры по толщине реагирующего порошкового слоя в сравнении с температурой полиморфного фазового перехода никеля и температурой плавления алюминия.

Для четырех рассмотренных вариантов в различных микрообъемах порошковой среды, характеризуемых локальными значениями концентраций компонентов и параметров физико-химического состояния, наблюдается возможность протекания механохимических превращений в твердофазном режиме, режиме Стефана или превращений в присутствии жидкой фазы алюминия.



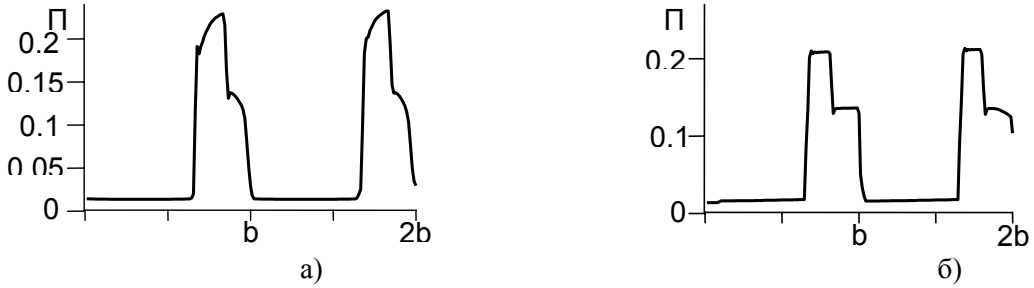
b/a=1,15



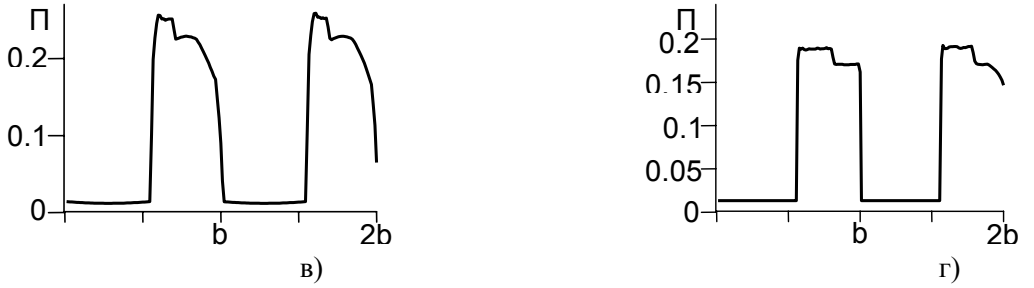
b/*a*=1,5

Рис. 3. Распределение относительной температуры по толщине слоя из двух реакционных ячеек реагирующей смеси Ni+Al +NiAl для различных значений параметра *b*/*a* в момент времени 10 мкс. Линии 1 – T/T_0; 2 – относительная температура фазового перехода Ni; 3 – относительная температура плавления Al.

Приведенные на рис. 4 распределения относительного объема пор свидетельствует о том, что в зависимости от степени концентрационной неоднородности и характера распределения концентраций в реагирующем компакте может быть сформирована различная структура пористости.



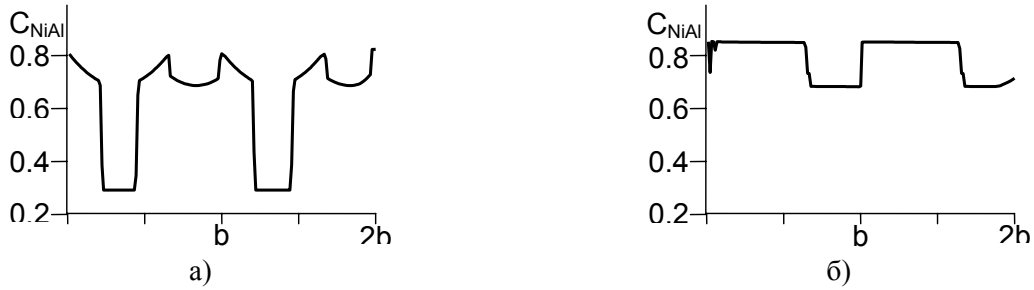
b/*a*=1,15



b/*a*=1,5

Рис. 4. Распределение относительного объема пор по толщине слоя из двух реакционных ячеек реагирующей смеси Ni+Al +NiAl для различных значений параметра *b*/*a* в момент времени 10 мкс.

Распределения концентраций алюминида никеля, приведены на рис. 5 для четырех рассмотренных вариантов модельной структуры исходных порошковых компактов на момент времени 10 мкс. Наблюдаемая неоднородность концентраций продукта реакции в прореагировавших зонах образцов, не согласующаяся с неоднородностью суммы начальных концентраций компонентов смеси, приведенных на рис.2, объясняется конвективным массопереносом расплава алюминия в процессе механохимических превращений.



b/*a*=1,15

в) г)

b/*a*=1,5

Рис. 5. Распределение концентраций алюминида никеля по толщине слоя из двух реакционных ячеек в момент времени 10 мкс для различных значений параметра *b*/*a*.

На рис. 6 приведены зависимости от времени синтеза массовой доли алюминида никеля в реагирующем слое, отнесенные к исходной массе реагирующих компонентов в слое (алюминия и никеля), позволяющие судить об интенсивности и производительности химических превращений в четырех рассматриваемых вариантах структуры порошкового материала. Обозначения линий "а", "б", "в" и "г" соответствуют нумерации вариантов вычислительных экспериментов, представленных на рисунках 2 ÷ 5.

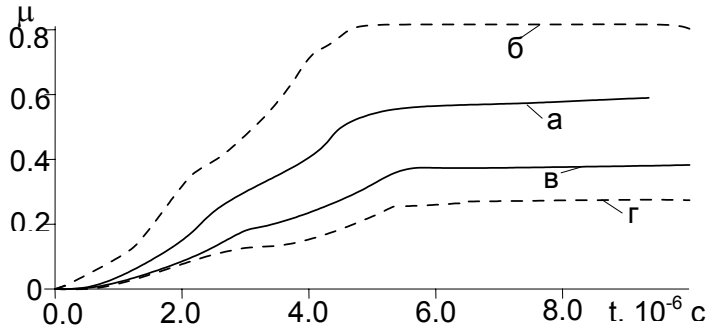


Рис. 6. Зависимость массовой доли продукта реакции от времени синтеза. а, в – гладкая функция распределения начальных концентраций; б, г – ступенчатая функция распределения начальных концентраций; а, б – *b/a*=1,15; в, г – *b/a*=1,5.

Существенно различный характер протекания механохимических процессов, проявляемый в результатах прогнозирования полей температур, структуры реагирующего компакта и кинетики химических превращений для рассмотренных вариантов модельных порошковых смесей, позволяет сделать вывод об определяющей роли исходных степени концентрационной неоднородности и характера распределения концентраций компонентов порошкового тела как в реализации тех или иных режимов, так и в кинетике процессов механохимических превращений. Для получения прогноза степени механического активирования реагирующих компонентов, реализации различных режимов механохимических превращений, оценки производительности и интенсивности процессов синтеза необходимо учитывать макроскопические и локальные структурные параметры исходной порошковой смеси вместе с характеристиками механического воздействия.

Исследованы факторы, определяющие изменение реакционной способности реагирующей порошковой системы в процессе механического нагружения. Исследования проводятся для модельной порошковой системы Ti-Al-33 масс. % $TiAl_3$, стехиометричной для образования интерметаллического соединения $TiAl_3$. Считается, что образцы предварительно скомпактированы до достижения среднего объема пор $П_0$=0,2; $П_0$=0,3; $П_0$=0,4; размер частиц порошковых компонентов *d*=6 мкм; структура концентрационной неоднородности характеризуется объемом реагирующей ячейки $a^2\ b$=9 10^{-9} м^3; δ=0,6. Рассмотрена ступенчатая функция распределения концентраций компонентов модельной порошковой смеси. Три варианта распределения концентраций компонентов, отвечающих различным значениям пористости $П_0$, представлены на рис. 7 для значения параметра макроскопической структуры концентрационной неоднородности *b/a* = 1,5.

$П_0$=0,2 $П_0$=0,3 $П_0$=0,4

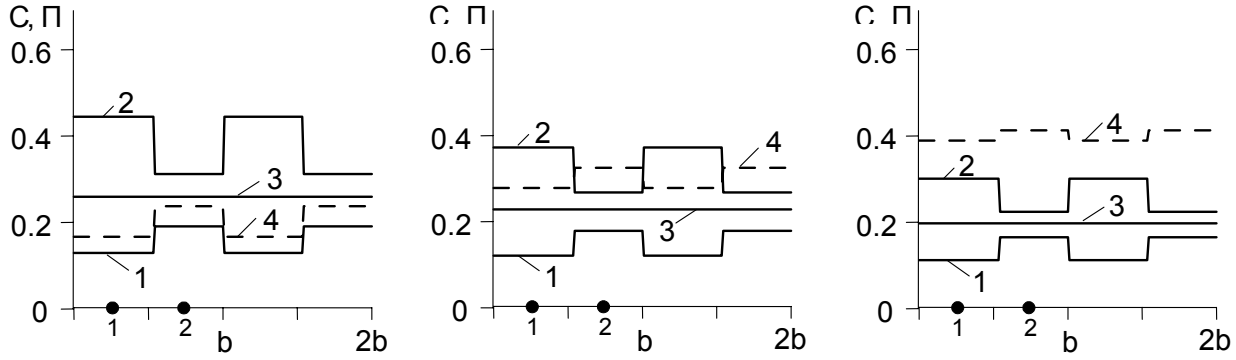


Рис. 7. Распределение исходных концентраций компонентов смеси Ti+Al+33,3 мас.% $TiAl_3$ и удельного объема пор по толщине слоя из двух реакционных ячеек для различных значений исходной пористости. *b/a*=1,5. 1 – Ti; 2 – Al; 3 – $TiAl_3$; 4 – П.

На оси абсцисс отмечены точки наблюдения 1и 2, в которых изучается модификация параметров реакционной ячейки на момент окончания действия импульса динамического нагружения. На рис. 8 приведены результаты прогноза относительного параметра реакционной активности β/B (B = E_{a0}/RT_0, T_0 – температура теплового инициирования химических превращений в исходной порошковой смеси) в зависимости от пористости и температуры исходного порошкового компакта, амплитуды ударного импульса и параметра концентрационной неоднородности, которые позволяют оценить возможность достижения условия инициирования химических превращений и интенсивность их протекания в микрослоях реакционной ячейки, отвечающим точкам наблюдения 1 (сплошные линии) и 2 (пунктирные линии). Значение β/B = 1 отвечает критерию запуска химических превращений.

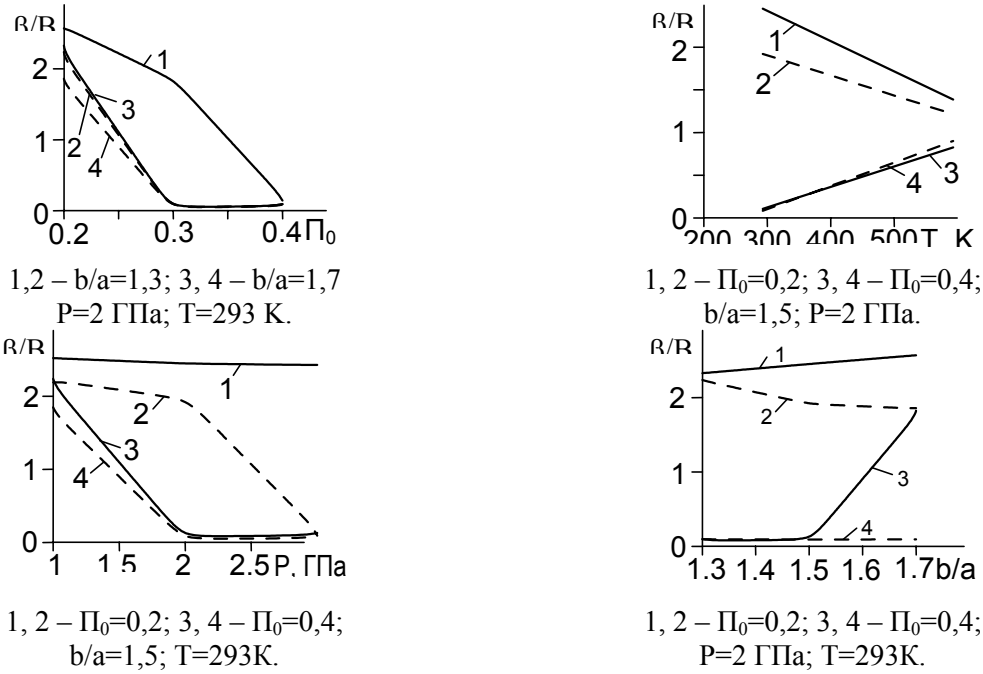


Рис. 8. Зависимости относительного параметра реакционной активности от параметров модели реагирующей порошковой среды.

Полученные результаты позволяют сделать выводы об условиях механической активации реагирующей порошковой среды: 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, определяемого конечным минимальным размером ячейки концентрационной неоднородности, значением максимальной пластической деформации материала, величиной площади разрушаемых поверхностных слоев частиц; 4) Параметры структуры концентрационной неоднородности (размеры элемента структуры – ячейки, степень неоднородности концентрации компонентов и удельный объем пор) являются определяющими факторами повышения реакционной способности реагирующей смеси вместе с величиной амплитуды ударного воздействия.

Возможность ударного запуска экзотермических химических превращений в взаимодействующих зонах частиц реагирующих компонентов на начальных этапах уплотнения порошковой смеси типа Ti-C определяет существенно нелинейный характер процессов деформирования. Помимо факторов нелинейности, определяемых непрерывным изменением структуры порошкового тела из-за образования новой фазы (продукта реакции), фазовых переходов компонентов, изменения пористости, вязкопластического течения компонентов и т.п., возможна смена механизма внутреннего трения порошковой среды вследствие плавления поверхностного слоя одного из реагирующих компонентов. В последнем случае вязкопластическое уплотнение твердого деформируемого порошкового тела сменится нелинейным вязкопластическим течением концентрированной суспензии взаимодействующих частиц, характеризуемым более высокими скоростями течения и прекращением процесса механической активации реагирующих компонентов.

Результаты прогноза выхода продукта реакции могут быть сопоставлены с данными лабораторных экспериментов Ю.А. Гордополова. Исследуется процесс синтеза карбида титана в порошковой системе Ti-C под действием ударных импульсов с амплитудами от 5,5 до 24,0 ГПа. Рассмотрена порошковая смесь частиц титана размером 20 мкм и графита размером 5 мкм в стехиометрическом соотношении со средней исходной пористостью 30 %. Вычислительный эксперимент проводится для модельных порошковых структур, характеризуемых различной степенью концентрационной неоднородности. Полученные результаты свидетельствуют, что для давления ударного импульса 5,5 ГПа ударный запуск химических превращений в моменты времени, предшествующие моменту потери устойчивости каркаса порошкового компакта не реализуется. Для амплитуд ударного импульса P_f = 14,5 ГПа и P_f = 24,0 ГПа запуск химических превращений в моменты времени, предшествующие смене механизма внутреннего трения в порошковой среде, наблюдается для всех рассмотренных вариантов модельной структуры. Для порошковой системы, характеризуемой параметром b/a = 1,5, в вычислительных экспериментах наблюдается ударный синтез с выходом продукта $\mu \sim 55$ мас. % для амплитуды ударного импульса P_f = 14,5 ГПа, $\mu > 70$ мас. % - для амплитуды ударного импульса P_f = 24,0 ГПа. С дальнейшим ростом параметра макроскопической структуры концентрационной неоднородности выход продуктов реакции уменьшается. Наилучшим образом с результатами лабораторных экспериментов согласуются варианты вычислительных экспериментов с параметром макроскопической структуры концентрационной неоднородности $1{,}4 < b/a < 1{,}5$.

Приведенные на рис. 9 зависимости массовой доли прореагировавших компонентов смеси от времени синтеза, полученные для модельной порошковой структуры, характеризуемой параметром b/a = 1,45, позволяют сделать вывод о том, что для амплитуды ударного импульса P_f=14,5 ГПа (линия 1) можно прогнозировать выход продукта ударно-запущенных химических превращений более 70 мас. %, а для P_f=24,0 ГПа (линия 2) можно прогнозировать практически полное химическое превращение реагирующих компонентов (~ 90 мас. %).

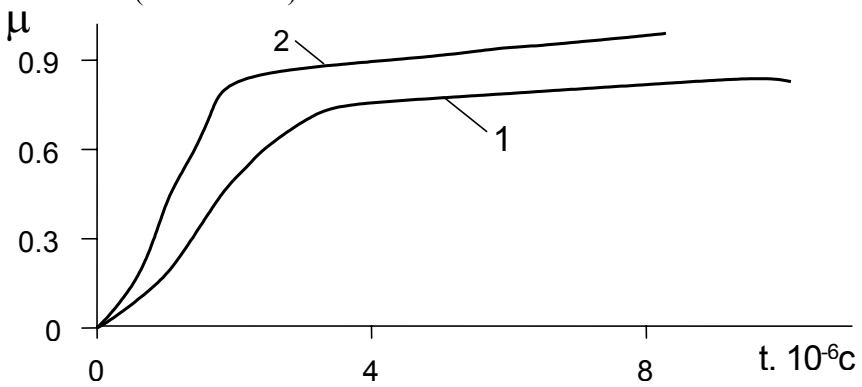


Рис. 9. Зависимости массовой доли прореагировавших компонентов смеси от времени синтеза.

Совпадение прогнозируемых условий инициирования химических превращений в порошковой смеси Ti-C с известными экспериментальными данными позволяет сделать вывод о том, что смена механизмов внутреннего трения с вязкопластического течения деформируемых твердых порошковых частиц на вязкопластическое течение суспензии взаимодействующих твердых частиц в расплаве является одним из определяющих факторов ударного запуска химических превращений в порошковых системах типа Ti-C наряду с параметрами структуры и интенсивности механического воздействия.

На рисунках 10 – 13 приведены характерные результаты вычислительных экспериментов по компьютерному моделированию механохимических процессов в модельных реагирующих порошковых слоях Ni-Al, Ti-C.

В вычислительных экспериментах наблюдается возможность реализации различных режимов механохимических процессов, отличающихся выполнением условий достижения в реагирующей смеси

температуры плавления легкоплавкого компонента, достижения температуры реагирующей смеси значения T_1, при которой возможна потеря устойчивости каркаса реакционной ячейки, запуска превращений за фронтом импульса механического нагружения, условиями инициирования сверхбыстрых превращений на фронте ударного импульса, инициирование и протекание химических реакций одновременно в конечном объеме реакционных ячеек (т.н. режим теплового взрыва), реализации процесса уплотнения в режиме "переупаковки".

Механохимические процессы характеризуются кинетическими параметрами: скоростями реагирования 50% тугоплавкого компонента реагирующей смеси $V_{z0,5}$, скоростью превращений заданной массовой доли реагирующих компонентов $\dot{\mu}_{xx}$ [1/c]. Зависимости $\dot{\mu}_{0,3}$ от параметров структуры и амплитуды ударного импульса, характеризующие стартовую интенсивность химических превращений, приведены на рис. 14. Интересный и значимый результат может быть получен из анализа зависимостей $\dot{\mu}_{0,3}$ от исходной пористости, представленных на рис. 14, б). Для реагирующих порошковых компактов, характеризующихся параметрами степени макроскопической структуры концентрационной неоднородности, изменяющимися по всему практически возможному

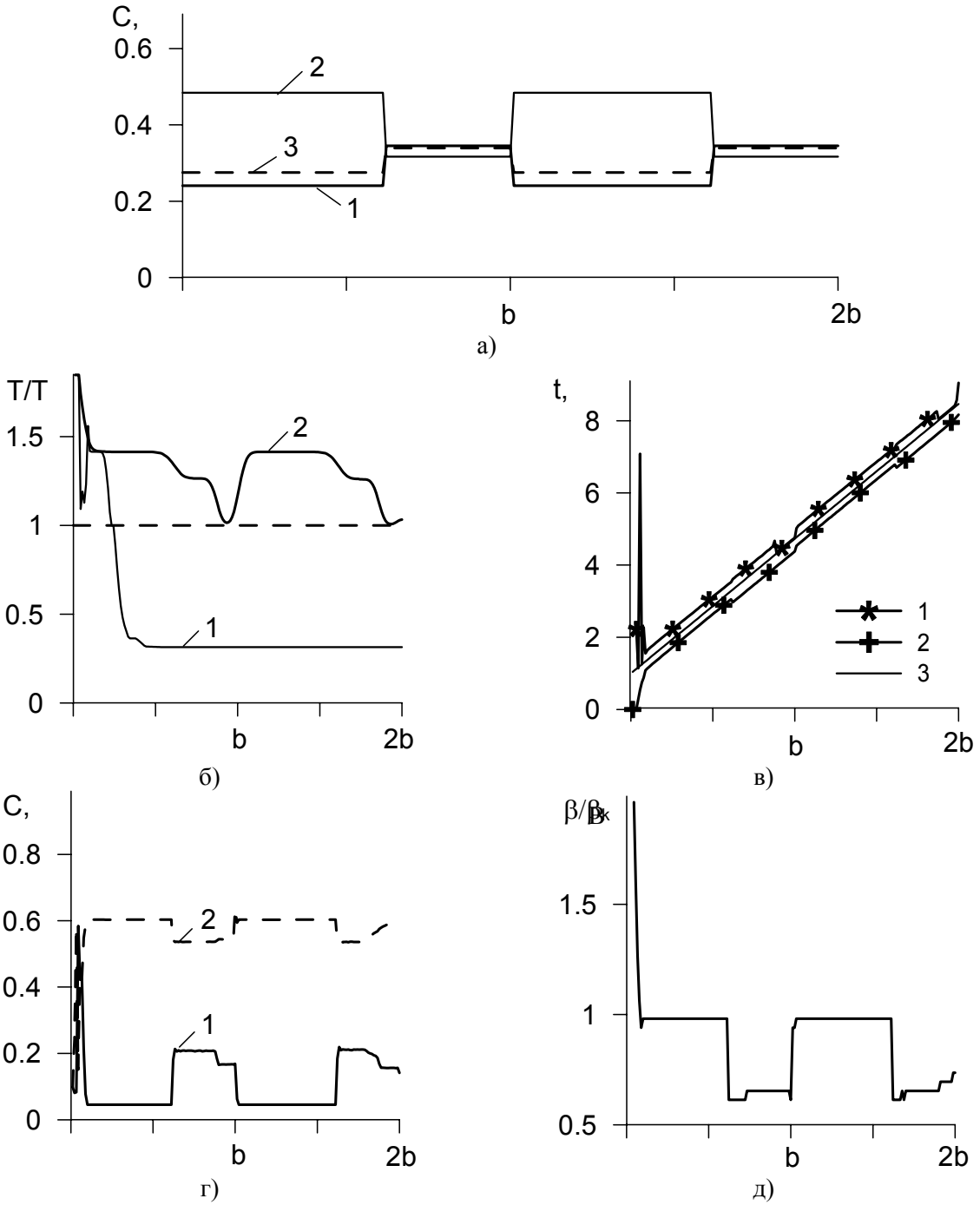


Рис. 10. Результаты вычислительного эксперимента, характеризуемого параметрами модели b/a = 1,3; $П_0$ = 0,3; P_f = 1 ГПа; T_0 = 293 K, для слоя из двух реакционных ячеек Ni-Al. а) – распределения исходных концентраций компонентов смеси и удельного объема пор. Линии 1 – Ni; 2 – Al; 3 – П. б) – распределение относительной температуры в моменты времени t_1 = 2,02 мкс (линия 1) и t_2 = 133,82 мкс (линия 2). в) – распределения характерных времен окончания химических превращений (линия 1), инициирования химических превращений (линия 2), окончания импульса механической нагрузки (линия 3). г) – распределения относительного объема пор (линия 1) и концентрации продукта реакции (линия 2) на момент времени t_2. д) – распределение относительного параметра $\beta = E_a/RT$.

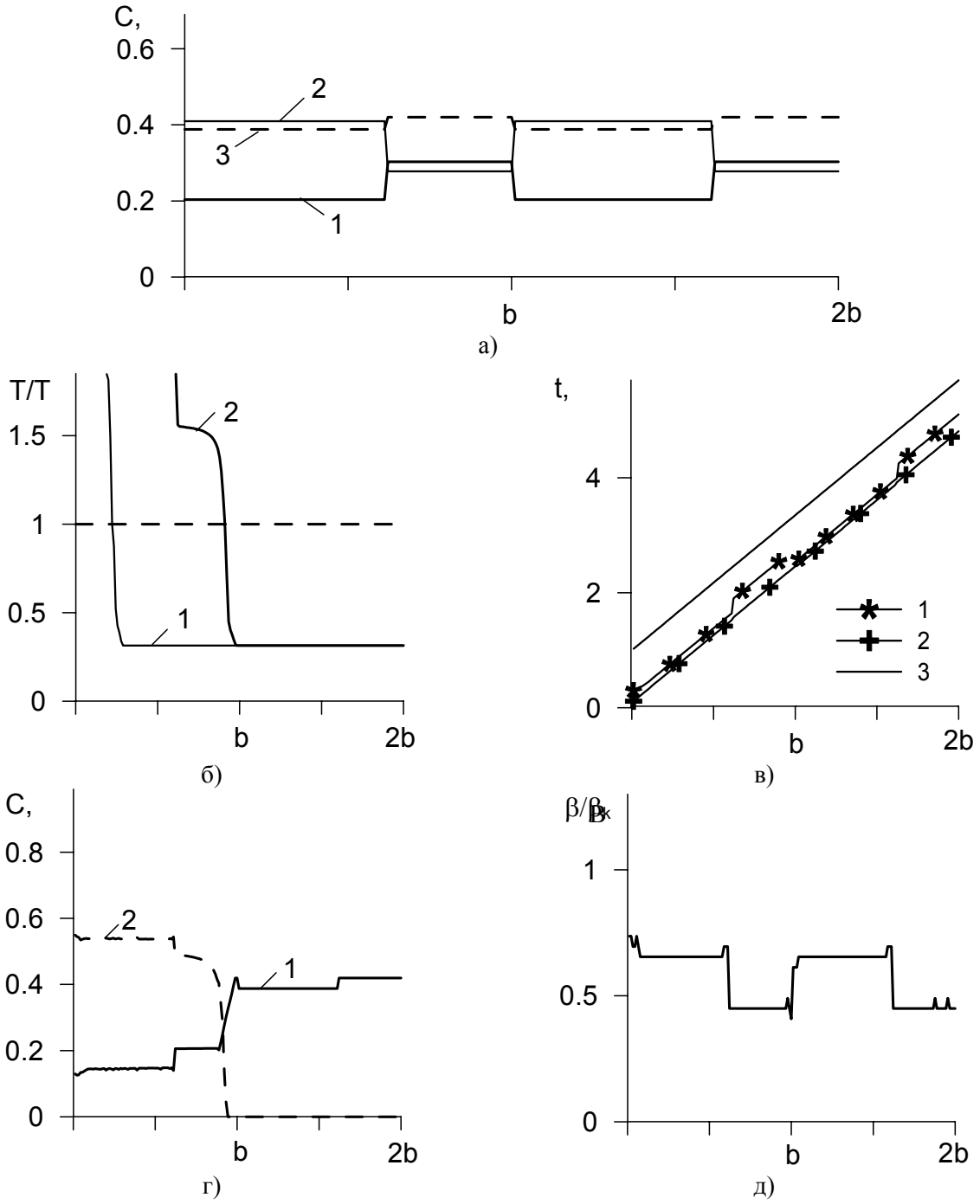


Рис. 11. Результаты вычислительного эксперимента, характеризуемого параметрами модели b/a = 1,3; $П_0$ = 0,4; P_f = 3 ГПа; T_0 = 293 K, для слоя из двух реакционных ячеек Ni-Al. а) – распределения исходных концентраций компонентов смеси и удельного объема пор. Линии 1 – Ni; 2 – Al; 3 – П. б) – распределение относительной температуры в моменты времени t_1 = 0,673 мкс (линия 1) и t_2 = 2,314 мкс (линия 2). в) – распределения характерных времен окончания химических превращений (линия 1), инициирования химических превращений (линия 2), окончания импульса механической нагрузки (линия 3). г) – распределения относительного объема пор (линия 1) и концентрации продукта реакции (линия 2) на момент времени t_2. д) – распределение относительного параметра $\beta = E_a/RT$.

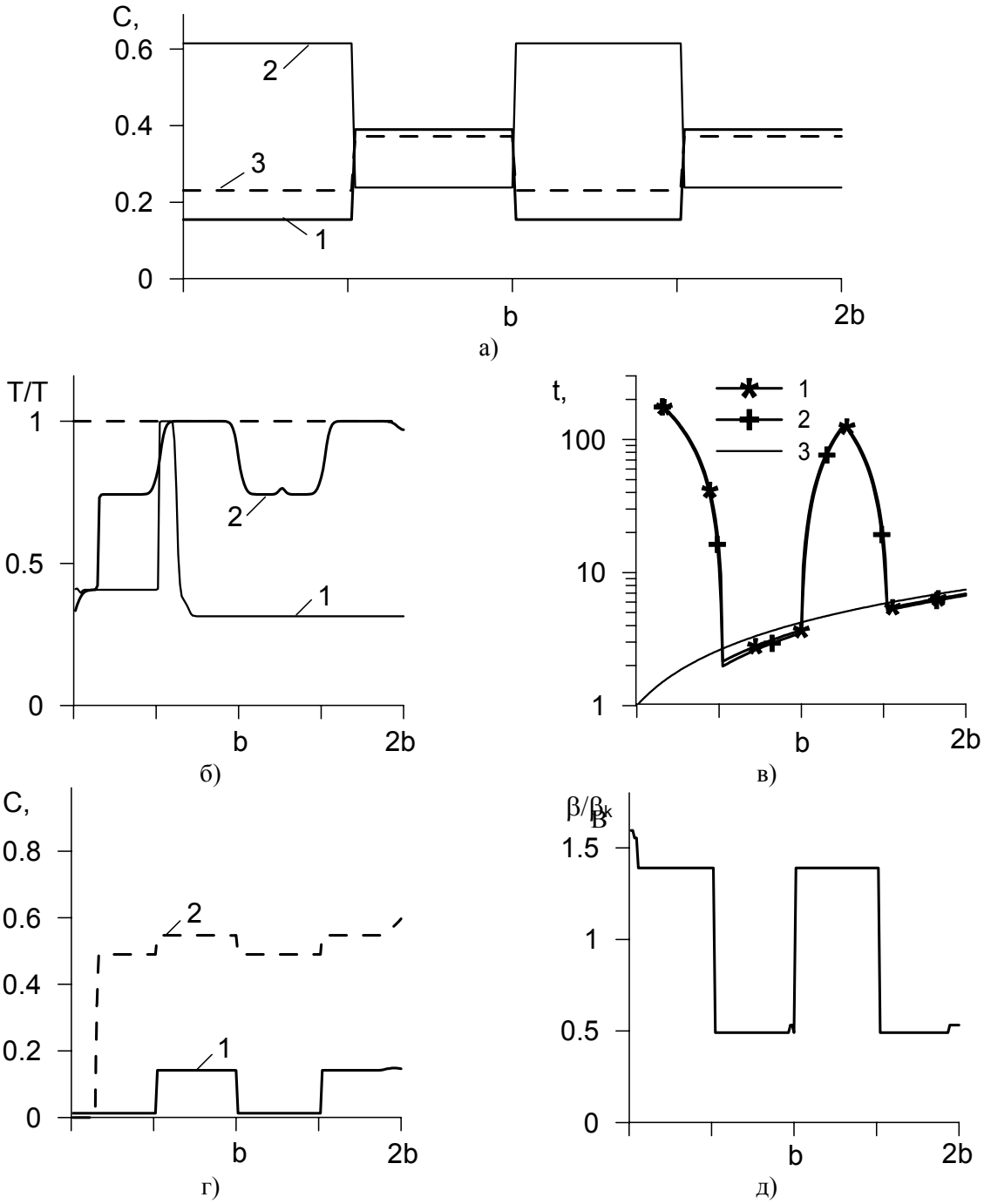


Рис. 12. Результаты вычислительного эксперимента, характеризуемого параметрами модели b/a = 1,5; Π_0 = 0,3; P_f = 1 ГПа; T_0 = 293 K, для слоя из двух реакционных ячеек Ni-Al. а) – распределения исходных концентраций компонентов смеси и удельного объема пор. Линии 1 – Ni; 2 – Al; 3 – П. б) – распределение относительной температуры в моменты времени t_1 = 2,398 мкс (линия 1) и t_2 = 178,36 мкс (линия 2). в) – распределения характерных времен окончания химических превращений (линия 1), инициирования химических превращений (линия 2), окончания импульса механической нагрузки (линия 3). г) – распределения относительного объема пор (линия 1) и концентрации продукта реакции (линия 2) на момент времени t_2. д) – распределение относительного параметра $\beta = E_a/RT$.

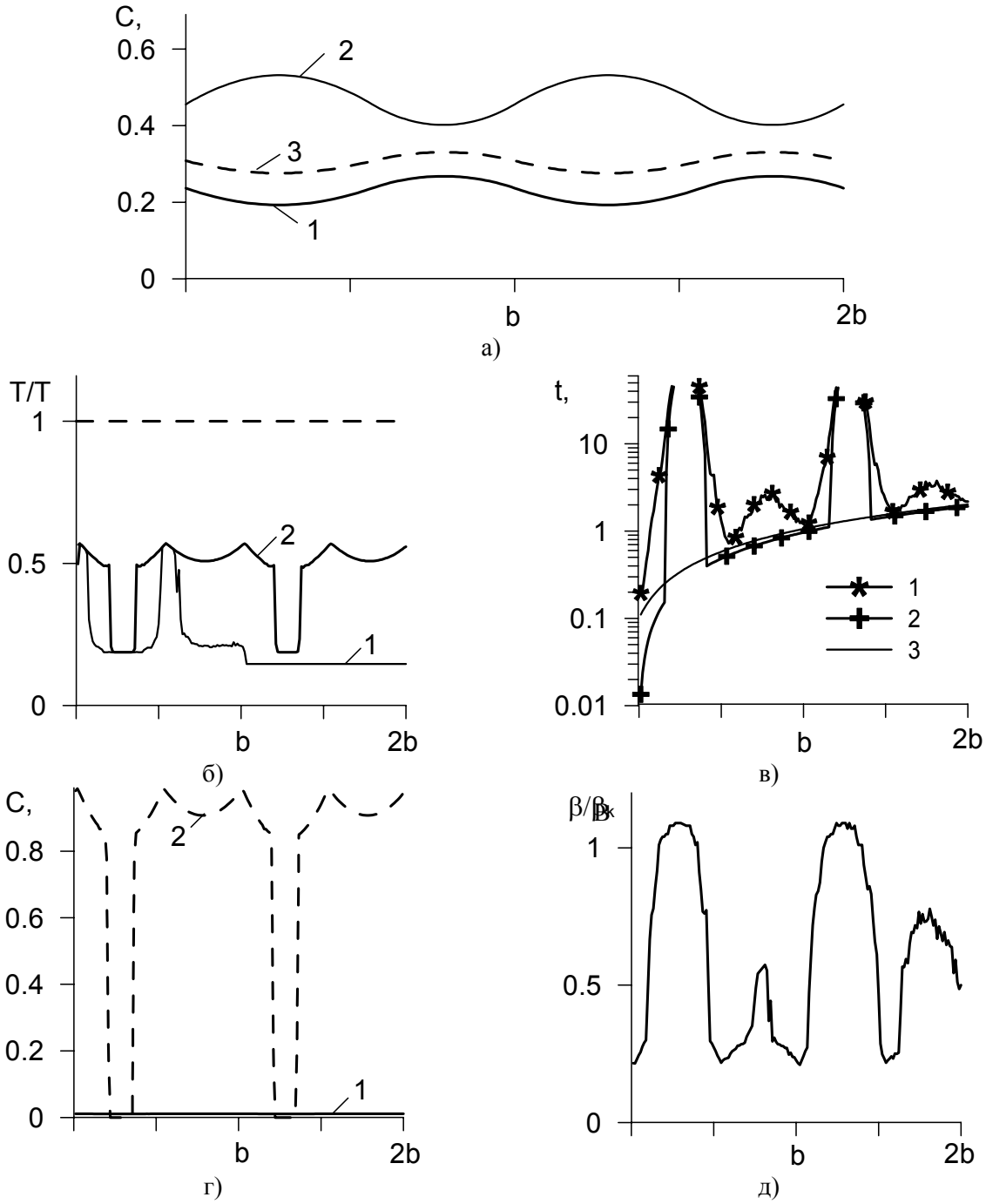
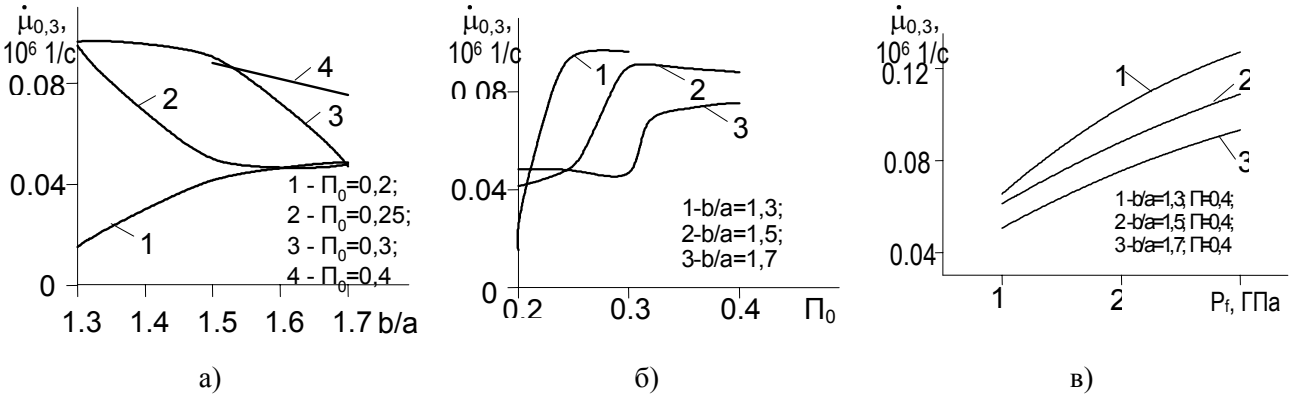


Рис. 13. Результаты вычислительного эксперимента, характеризуемого параметрами модели b/a = 1,45; $П_0$ = 0,3; P_f = 14,5 ГПа; T_0 = 293 K, для слоя из двух реакционных ячеек Ti-C. а) – распределения исходных концентраций компонентов смеси и удельного объема пор. Линии 1 – C; 2 – Ti; 3 – П. б) – распределение относительной температуры в моменты времени t_1 = 0,871 мкс (линия 1) и t_2 = 2,861 мкс (линия 2). в) – распределения характерных времен окончания химических превращений (линия 1), инициирования химических превращений (линия 2), окончания импульса механической нагрузки (линия 3). г) – распределения относительного объема пор (линия 1) и концентрации продукта реакции (линия 2) на момент времени t_2. д) – распределение относительного параметра $\beta = E_a/RT$.

диапазону значений $1{,}3 \le b/a \le 1{,}7$, наблюдается наличие порогового значения пористости исходного компакта $П_0$.



а) б) в)

Рис. 14. Зависимости стартовой интенсивности химических превращений от параметров структуры и амплитуды ударного импульса.

Достижение порогового значения исходной пористости $П_0$ определяет смену интенсивности старта механохимических превращений. Как следует из сравнения зависимостей стартовой интенсивности механохимических превращений от давления ударного импульса, приведенных на рис. 14, в) для значения исходной пористости $П_0$ = 0,4, с соответствующими зависимостями на рис. 14, б), изменение интенсивности механохимических превращений при переходе через пороговое значение начальной пористости порошкового компакта сравнимо с кратным изменением амплитуды ударного воздействия. Наблюдаемое изменение характера зависимостей $\dot{\mu}_{0,3}$ при переходе через пороговое значение $П_0$ объясняется тем, что при значениях $П_0$, меньших пороговой величины, инициирование химических превращений возникает лишь в локальных участках реакционных ячеек. Увеличение начальной пористости порошкового компакта выше пороговой величины приводит к возможности ударного запуска химических превращений во всем объеме реагирующей смеси.

Материалы с размерами морфологических элементов менее 100 нанометров хотя бы в одном направлении обладают необычной атомно-кристаллической решеткой и проявляют уникальные свойства (удельные теплоемкости, коэффициенты температурного расширения, модули упругости, параметры прочности, пластичности и т.п.). 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 четырех-пяти кратному возрастанию твердости и предела текучести, в интервале температур 10 К < Т < $Т_д$, где $Т_Д$ – температура Дебая, теплоемкость нанопорошков в 1,2 – 2 раза больше теплоемкости массивных материалов. Будем считать, что при достижении степени пластической деформации какого-либо ультрадисперсного компонента порошковой смеси в микрослое реакционной ячейки значения деформируемости материала этого компонента, размер частиц в одном направлении становится менее 100 нанометров, при этом образующиеся частицы продукта химических превращений также имеют размеры того же порядка. С этого момента в качестве материальных функций и констант, определяющих теплофизические, механические и т.п. свойства, используем параметры, характерные для наноструктурного состояния компонента.

Для вычислительного эксперимента по оценке эффектов формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами рассмотрим образец порошковой смеси Ni+Al+33 мас. % NiAl, стехиометричной для образования моноалюминида никеля, с начальной температурой T_0=293 К, с размерами частиц d=4,5 мкм, предварительно спрессованной до достижения удельного объема пор $П_0$=0,3. Предположим, что в процессе подготовки порошкового компакта в нем сформирована макроскопическая структура концентрационной неоднородности, характеризуемая объемом элемента структуры $a^2\ b$=9 10^{-9} $м^3$ и параметром структуры концентрационной неоднородности b/a=1,15. Рассмотрим случай нагружения порошкового слоя макроскопически плоским ударным импульсом амплитудой 1,5 ГПа и длительностью 1,0 мкс.

Результаты вычислительного эксперимента приведены на рис. 15. На рис. 15, а), б) и в) приведены распределения по толщине реагирующего слоя относительного параметра энергии активации химических превращений, относительной температуры (*Tm* – температура плавления Al) и времени завершения химических превращений (линия 3 – время окончания действия импульса нагружения). Зависимость массовой доли прореагировавших компонентов смеси от времени синтеза приведена на рис. 15, г).

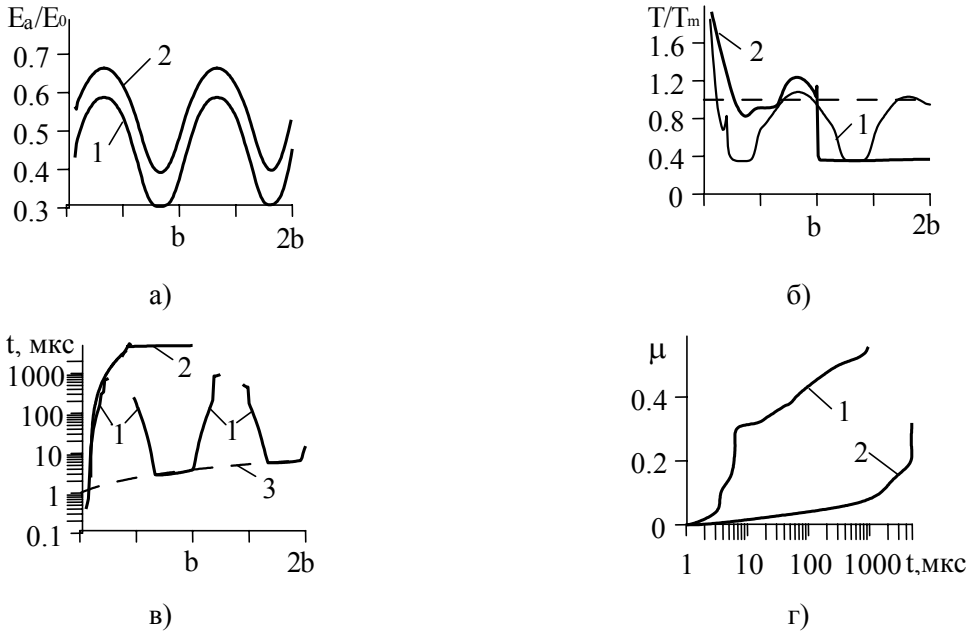


Рис. 15. Результаты вычислительного эксперимента по оценке эффектов формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами.

На всех графиках линии 1 отвечают результатам эксперимента, учитывающего возможность формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами, а результаты, представленные линиями 2, получены без учета формирования наноструктур. Вычислительный эксперимент прерывался при достижении времени 322,8 мкс в первом случае и 2720,0 мкс – во втором. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что среди эффектов формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами можно отметить: 1) возможность достижения большей степени механической активации; 2) смена режима механохимических превращений; 3) повышение интенсивности химических превращений; 4) понижение температуры ударного синтеза.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана модель реагирующей порошковой среды, позволяющая исследовать законы уплотнения реагирующих порошковых тел со структурой. Научная новизна подхода заключается в следующем: 1) В качестве представительного объема реагирующей порошковой среды рассмотрен элемент макроскопической структуры концентрационной неоднородности; 2) Учитывается изменение реакционной способности порошковой системы в процессе механического нагружения, вызванное механической активацией компонентов, изменением размеров реакционных ячеек, эволюцией агрегатных и концентрационных состояний в локальных микрообъемах порошкового тела; 3) Допускается возможность смены механизма компактирования с вязкопластического уплотнения твердого деформируемого порошкового тела на нелинейное вязкопластическое течение концентрированной суспензии взаимодействующих частиц; 4) В рамках единого подхода моделируется модификация структуры, параметров состояния, физических характеристик и параметров макрокинетики химических превращений в процессе действия импульса механической нагрузки и на последующих этапах синтеза, протекание твердофазных физико-химических процессов и конвективные процессы тепло- и массопереноса.

2. Построена схема математического моделирования механохимических процессов в реагирующем порошковом материале, учитывающая связанность кинетики химических превращений с процессами механической модификации порошковых компонентов при интенсивном механическом воздействии, фазовых переходов материалов компонентов, установления теплового баланса в микрообъемах порошковой среды, конвективного массопереноса. Особенностями схемы математического моделирования являются: 1) Учет эволюции структурных параметров порошковой среды, параметров термодинамического состояния, физических свойств материала и реакционной способности реагирующих компонентов на всех этапах механохимических превращений; 2) Рассмотрение решения связанных задач механики деформируемого твердого тела, теплового баланса, массопереноса и химической макрокинетики на разных структурных уровнях; 3) Применение решений модельных краевых задач, встроенных в дискретную схему компьютерного моделирования.

3. Разработан алгоритм компьютерного моделирования механохимических процессов в реагирующем порошковом слое, реализующий модель реагирующей порошковой среды и схему

моделирования процессов механохимических превращений в слое порошковой смеси реагирующих компонентов и инертного наполнителя, подвергнутом интенсивному механическому воздействию.

4. Разработана методика численного моделирования механохимических процессов в ударно-нагруженных порошковых смесях, позволяющая прогнозировать режимы протекания механохимических превращений и предсказывать структуру компактов, сформированную в результате синтеза. Вычислительная методика апробирована для исследования ударного синтеза алюминидов, карбидов и боридов переходных металлов, а также моделирования механохимических процессов в железоалюминиевой термитной смеси. Методика применима для моделирования процессов динамического уплотнения реагирующих порошковых материалов под действием импульсов механической нагрузки с амплитудой до 30 ГПа, размером частиц исходной смеси от 0,6 мкм до 100 мкм, при температурах порошковых тел, не превышающих температуру плавления тугоплавкого компонента.

5. Достоверность результатов применения методики компьютерного моделирования подтверждена проведенными исследованиями при решении модельных задач, имеющих аналитическое решение, решением задач, согласованных с условиями известных экспериментальных работ, а также проведением анализа сходимости с различными шагами по времени и пространству.

6. Исследовано влияние параметров, характеризующих макроскопическую структуру концентрационной неоднородности, на кинетику протекания безгазовых экзотермических превращений в реагирующей порошковой смеси. Показано, что при динамическом воздействии на порошковую смесь реагирующих компонентов могут быть реализованы следующие режимы механохимических превращений: 1) ударно-запущенные, 2) ударно-поддерживаемые интенсивные механохимические превращения, 3) термоактивированные превращения (происходят в волне горения после окончания механического воздействия), 4) низкотемпературные превращения (при температурах ниже температуры плавления легкоплавкого компонента), 5) высокотемпературные превращения. Реализация этих режимов зависит от структурных параметров исходной порошковой смеси, интенсивности механического воздействия, а также от температуры исходного компакта и теплового эффекта механохимических превращений.

7. Показано, что степень механической активации является локальной характеристикой микрообъемов реакционной ячейки. С увеличением исходной пористости порошковой среды возрастает возможная степень увеличения скорости химических превращений в динамически нагруженной порошковой смеси. Но прирост степени механической активации за счет увеличения пористости исходного компакта имеет предельное значение. Параметры структуры концентрационной неоднородности и их модификация в процессе механического воздействия являются определяющими факторами повышения реакционной способности реагирующей смеси вместе с величиной амплитуды механического воздействия.

8. Показано, что смена механизмов внутреннего трения с вязкопластического течения деформируемых твердых порошковых частиц на вязкопластическое течение суспензии взаимодействующих твердых частиц в расплаве является одним из определяющих факторов ударного запуска химических превращений в реагирующих порошковых системах. В зависимости от интенсивности механического воздействия, реализация эффекта смены механизма внутреннего трения может происходить на разных этапах уплотнения пористой порошковой среды, определяя возможность ударного инициирования различной доли реагирующих компонентов смеси.

9. Теоретически установлено существование порогового значения пористости исходного реагирующего порошкового компакта, переход через которое вызывает резкое изменение стартовой интенсивности механохимических процессов.

10. Формирование элементов структуры порошкового компакта с нанометрическими морфологическими элементами в процессе ударного нагружения и механохимических превращений обеспечивает возможность достижения большей степени механической активации, смену режима механохимических превращений, повышение интенсивности химических превращений и понижение температуры ударного синтеза.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Лейцин В.Н., Сидоренко Ю.Н. Оценка механических свойств многокомпонентных материалов стохастической структуры // Письма в ЖТФ. – 1999. - том 25, вып. 12. – С. 89-94.
2. Лейцин В.Н. Модель реагирующей порошковой среды // Вестник Том. гос. ун-та. Общенаучный периодический журнал. Бюллетень оперативной научной информации. № 5. август 2001. 40 с.
3. Лейцин В.Н., Скрипняк В.А., Дмитриева М.А Компьютерное моделирование механохимических процессов в порошковых смесях // Вычислительные технологии. – 2001. – т. 6, ч. 2, Спец. выпуск. – С. 261-265.

4. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Компьютерное моделирование физико-химических процессов в динамически уплотненных реагирующих порошковых смесях // Вестник Том. гос. ун-та. Общенаучный периодический журнал. Бюллетень оперативной научной информации. № 13. июль 2003. – С. 5-10.
5. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А., Кобраль И.В. Многоуровневое компьютерное моделирование ударного синтеза карбидов // Физическая мезомеханика. – 2001. – т. 4, № 2.– С. 43-49.
6. 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.
7. Лейцин В.Н. Определяющие факторы кинетики запуска механохимических превращений в динамически нагруженной реагирующей порошковой смеси // Вестник Том. гос. ун-та. Общенаучный периодический журнал. Бюллетень оперативной научной информации. № 13. июль 2003. – С. 11-15.
8. Дмитриева М.А., Лейцин В.Н. Исследование механизмов переноса в реагирующих порошковых смесях типа Ti Al_n // Изв. Вузов. Физика. - 1999. - №3. – С. 57-62.
9. Лейцин В.Н. Эффекты формирования структуры с нанометрическими морфологическими элементами в динамически нагруженном реагирующем порошковом слое // Вестник Том. гос. ун-та. Общенаучный периодический журнал. Бюллетень оперативной научной информации. № 13. июль 2003. – С. 28-33.
10. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Компьютерное моделирование параметров ударного синтеза // Вычисл. технологии. – 2003. – т. 8, ч. 2. – С. 159-166.
11. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Схема компьютерного моделирования механохимических процессов в ударно-нагруженных реагирующих порошковых смесях // Вычисл. технологии. .– 2002. – т. 7, ч. 2. – С. 198-206.
12. Скрипняк В.А., Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Моделирование процессов ударного синтеза алюминидов // Химическая физика. – 2002. – т. 21, № 8. – С. 14-18.
13. Лейцин В.Н., Скрипняк В.А. О возможности сверхбыстрых безгазовых химических превращений в реагирующих порошковых материалах // Химическая физика. – 2002. – т. 21, № 8. – с. 31-34.
14. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Моделирование процессов ударной модификации реагирующих порошковых материалов // Физическая мезомеханика. – 2002. – т. 5, №4. – С. 55-65.
15. Лейцин В.Н., Колмакова Т.В., Дмитриева М.А. Оценка эволюции параметров состояния порошковых систем методами яркостной пирометрии // Вестник Том. гос. ун-та. Общенаучный периодический журнал. Бюллетень оперативной научной информации. № 13. июль 2003. – С. 16-22.
16. Leitsin V.N., Skripnyak V.A., Dmitrieva M.A. Three-scale model for numerical simulation of mechano-chemical processes in shock-compressed powder bodies // Shock compression of condensed matter / edited by M.D. Furnish, N.N. Thadhani, and Y Horie ©. –American Institute of Physics 0-7354-0068-7/02, 2002, Pp. 1093-1096.
Лейцин В.Н., Скрипняк В.А., Дмитриева М.А. Трехуровневая модель численного моделирования механохимических процессов в ударно-нагруженных порошковых телах // Ударное сжатие конденсированных веществ / под ред. М.Д. Фурниш, Т.Т. Тадхани, Й Хори. – Американский институт физики 0-7354-0068-7/02, 2002, С. 1093-1096
17. Лейцин В.Н. Компьютерное моделирование процессов ударного синтеза материалов. // Сложные системы: обработка информации, моделирование и оптимизация: Сб. науч. тр. - Тверь, Твер. гос. ун-т, 2002. С. 60-68.
18. Лейцин В.Н. Ударное уплотнение реагирующей порошковой смеси в режиме переупаковки // Моделирование процессов в синергетических системах: Сб. статей. – Улан-Удэ-Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 112-115.
19. Лейцин В.Н. Влияние структурных параметров реагирующей порошковой смеси типа Ni-Al на кинетику запуска механохимических превращений // Горение и плазмохимия: II Международный симпозиум. 17-19 сентября 2003. – Алматы: Казак. университетi, 2003. С. 111-115.
20. Дмитриева М.А., Лейцин В.Н. Исследование кинетики горения порошковой системы типа Ni-Al // Горение и плазмохимия: II Международный симпозиум. 17-19 сентября 2003. – Алматы: Казак. университетi, 2003. С. 95-100.
21. Платова Т.М., Масловский В.И., Коняев А.А., Кульков С.Н., Лейцин В.Н., Сидоренко Ю.Н., Скрипняк В.А. Разработка принципов создания перспективных композиционных материалов для экстремальных условий эксплуатации // Конверсия. - 1996. – вып. 8. – С. 22-25.
22. Колдунов В.А., Лейцин В.Н., Пономарев С.В. Некоторые численные методы механики деформируемого твердого тела: Учебное пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1987. – 148 с.
23. Скрипняк В.А., Лейцин В.Н., Скрипняк Е.Г., Дмитриева М.А. Численное моделирование условий ударной инициализации химических превращений в порошковых компактах // Химическая физика процессов горения и взрыва: XII Симпозиум по горению и взрыву 11-15 сентября 2000. – Черноголовка, 2000. Ч. III. С. 159-161.

24. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А., Кобраль И.В. Моделирование самоорганизующихся механохимических процессов синтеза материалов сжиганием. // Математическое моделирование процессов в синергетических системах: Сб. статей. – Улан-Удэ–Томск: Изд-во ТГУ, 1999. С. 199-202.
25. Лейцин В.Н., Скрипняк В.А., Дмитриева М.А. Прогнозирование параметров, определяющих свойства алюминидов переходных металлов, полученных в результате механохимического синтеза. // Современные проблемы физики и технологии. Сб. статей. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 2001. С. 38-41.
26. Лейцин В.Н., Кобраль И.В., Перевозникова Т.В. Компьютерное моделирование ударного синтеза карбидов и боридов. // Современные проблемы физики и технологии. Сб. статей. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 2001. С. 35-38.
27. Leitsin V.N., Skripnyak V.A., Dmitrieva M.A. Investigation of role of concentration inhomogeneity of powder mixture in the initiation of «shock-induced» chemical reaction. // Shock Waves in Condensed Matter: Proceedings of the International Conference 12-17 July 1998. – Saint-Petersburg, 1998. Pp. 229-230.
Лейцин В.Н., Скрипняк В.А., Дмитриева М.А. Исследование роли концентрационной неоднородности порошковой смеси в инициировании "ударно-запущенных" химических реакций // Ударные волны в конденсированных веществах: Труды Международной конференции 12-17 июля 1998. – С-Петербург, 1998, С. 229-230.
28. Скрипняк В.А., Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Модификация реагирующих порошковых компактов при ударных воздействиях. // Физика экстремальных состояний вещества-2001: Труды XVI международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество». – ИПХФ РАН, Черноголовка, 2001. С. 65-67.
29. Дмитриева М.А., Лейцин В.Н., Скрипняк В.А. Моделирование химико-физических процессов ударного синтеза алюминидов титана. // Механика летательных аппаратов и современные материалы: Сборник избранных докладов VII Всероссийской научно-технической конференции / под ред. Э.Р. Шрагера. – Томск: Изд-во ТГУ, 2000. Вып. 3. С. 135-137.
30. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А., Перевозникова Т.В. Компьютерное моделирование ударного синтеза карбидов в порошковой системе Ti-C. // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: Труды международной конференции III Харитоновские научные чтения 26 февраля – 2 марта 2001 / под ред. д. т. н. А.Л. Михайлова – Саров, ВНИИЭФ, 2002. С. 129-133.
31. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Определяющие факторы ударного синтеза алюминидов переходных металлов. // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Доклады III Всероссийской научной конференции. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 166-167.
32. Leitsin V.N., Skripnyak V.A., Dmitrieva M.A. Numerical simulation of mechanochemical processes in shock-compressed powder bodies // Современные проблемы механики: Труды международной конференции 5-7 ноября 2001. – Алматы: изд-во КазНУ им. аль-Фараби, 2001. Ч. I. С. 170-172.
Лейцин В.Н., Скрипняк В.А., Дмитриева М.А. Численное моделирование механохимических процессов в ударно-нагруженных порошковых телах // Современные проблемы механики: Труды международной конференции 5-7 ноября 2001. – Алматы: изд-во КазНУ им. аль-Фараби, 2001. Ч. I. С. 170-172.
33. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Определяющие факторы ударной активации реагирующих порошковых материалов // Современные проблемы физики и технологии: Сб. статей. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 4-6.
34. Лейцин В.Н., Скрипняк В.А., Дмитриева М.А. Определяющие факторы ударного синтеза алюминидов титана и никеля // Моделирование процессов в синергетических системах: Сб. статей. – Улан-Удэ–Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. С. 222-225.
35. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Моделирование конвективного тепло- и массопереноса в ударно-нагруженной реагирующей порошковой среде // Современные проблемы физики, технологии и инновационного развития: Сб. статей. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. С. 29-31.
36. Leitsin V.N., Dmitrieva M.A. Computer research of size effects of mechanochemical processes in shock-compressed powder bodies // Наука и технологии наноструктурированных материалов: Труды X семинара Азиатско-тихоакеанской академии материалов и III Конференции "Материалы Сибири" / Ответ. редактор акад. Ф.А. Кузнецов. – Новосибирск. Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2003. С. 132-133.
Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Компьютерное исследование размерных эффектов механохимических процессов в ударно-нагруженных порошковых телах // Наука и технологии наноструктурированных материалов: Труды X семинара Азиатско-тихоакеанской академии материалов и III Конференции "Материалы Сибири" / Ответ. редактор акад. Ф.А. Кузнецов. – Новосибирск. Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2003. С. 132-133.