

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ

В.Н. ЛЕЙЦИН, В.А. СКРИПНЯК, М.А. ДМИТРИЕВА
Томский государственный университет, Россия
e-mail: leitsin@ftf.tsu.ru

The shock synthesis of materials in powder systems such as Ti-Al, Ti-C, Ti-B is investigated. The chemical transformations in such systems refer to a class of gasless exothermic reactions. The kinetics and the conditions of transformations are defined by structure of an original stock, physical-mechanical state parameter of components, degree of mechanical activation and requirements of initialization of reactions. The multilevel physical and mathematical model, which is taking into account change of structure, phase composition and reactivity of components, is used. As representative volume of medium the cell of concentration inhomogeneity generated on a stage of preparation of reacting powder mixture and modified during impact are considered. At all scale levels the evolution of model parameters is defined by physical processes at all stages of shock synthesis. The introduced computing scheme implements the solution of a nonlinear bound problem of computer simulation of physical processes accompanying mechano-chemical transformations with different velocities at different scale levels.

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования процессов ударного синтеза материалов показывают существование различных режимов синтеза, реализация которых зависит от структуры порошковой смеси, условий ударного нагружения и других факторов, что в свою очередь приводит к разным параметрам макрокинетики физико-химических процессов синтеза, полноты превращений, структуры полученного продукта реакции. Экспериментально наблюдаются механохимические превращения в порошковых системах, протекающие в присутствии жидкой фазы или в режиме твердофазных превращений, в процессе послойного горения реагирующей смеси или в режиме объемного теплового взрыва, ударно-запущенные или инициируемые в модифицированном ударным импульсом реагирующем слое [1-3]. Поэтому разработка методов прогнозирования режимов механохимических превращений в реагирующих порошковых телах при ударном нагружении, выявление факторов, определяющих реализацию того или иного режима синтеза и структуры продукта реакции, являются актуальными для развития технологий получения новых материалов методами порошковой металлургии.

МОДЕЛЬ РЕАГИРУЮЩЕГО СЛОЯ

Компьютерная модель ударного синтеза строится на базе модели реагирующего порошкового слоя [4, 5]. Для исследования поведения реагирующих порошковых тел при ударном нагружении необходимо решить ряд сопряженных задач ударной модификации порошковой среды, тепло и массопереноса, макрокинетики химических превращений. Физико-химические процессы в реагирующей порошковой среде протекают с различными скоростями на различных масштабных уровнях.

В используемой физической модели элемент структуры реального порошкового тела рассматривается как модельная смесь частиц с детерминированными структурными параметрами, физическими и химическими характеристиками. Предполагается, что частицы сферической формы и имеют размер от 5 до 100 мкм. Материал частиц одного сорта считается однородным и изотропным с заданными физическими свойствами. Модельная структура представляется твёрдым каркасом из сферических частиц одного размера со сквозной пористостью, образующим в пространстве регулярную макроскопическую структуру ячеек концентрационной неоднородности (реакционных ячеек). Перед предварительным уплотнением смеси концентрации пор и наполнителя полагаются однородными. Сторона ячейки, перпендикулярная поверхности инициализации механохимических превращений, является главным направлением изменения структуры реагирующей шихты [6].

Считается, что ударное нагружение порошкового компакта задается макроскопически плоским импульсом, распространяющимся в главном направлении с заданными амплитудой и длительностью. Это позволяет рассматривать процессы тепло- и массопереноса, сопровождающие химические превращения в реагирующем порошковом слое, как квазиодномерные, развивающиеся в главном направлении в гетерогенной порошковой среде.

Изменение температуры реагирующей среды в режиме послойного горения моделируется краевой задачей теплопереноса для слоя, состоящего из последовательности реакционных ячеек. На фоне общего прогрева в локальных микрообъемах решаются задачи ударного перехода, макрокинетики и фильтрации. Все теплофизические параметры порошковой среды определяются как эффективные функции от теплофизических характеристик компонентов, их концентраций, фазового состояния, пористости и температуры для локальных микрообъемов рассматриваемых реакционных ячеек модельной структуры порошкового тела. Теплофизические параметры изменяются при ударной модификации смеси, в процессе прогрева, при изменении фазового состояния, возможной фильтрации жидкой фазы легкоплавкого компонента и химических превращениях.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СХЕМА

Для моделирования механического поведения пористого компакта при ударном нагружении предлагается использовать энергетический подход, позволяющий получить оценки диссипации кинетической энергии колебания материала частиц при их разгрузке в окружающие поры, выделить составляющие диссипированной энергии, затраченной на реализацию различных физических механизмов модификации порошковой смеси. Эффективные характеристики состояния для однородного пористого материала можно получить, используя модель ударного сжатия и разогрева пористых сред [7]. После проведения осреднения по реакционной ячейке параметров гетерогенной среды [8] эта модель позволяет получить эффективные параметры состояния на фронте ударного импульса: скорость ударной волны, давление, массовые скорости и значение доли кинетической энергии ударного импульса, поглощенной частицами среды. При анализе модификации материала в процессе ударного перехода считается, что накопление энергии во все время действия ударного импульса происходит с постоянной скоростью. В процессе ударного перехода запасенная таким образом энергия диссипирует по различным механизмам. Предполагается, что диссипация энергии запасенной в материале частиц на каждый момент времени происходит в следующей последовательности. Первоначально проверяется возможность пластической деформации частиц гетерогенной среды в окружающие их поры. Доля работы пластической деформации уменьшается по мере затекания пор. Пластическая деформация ограничивается условием фрагментации частиц гетерогенной среды, если суммарная пластическая величина деформации материала достигнет своего предельного значения. Процесс ударного затекания пор оценивается для гетерогенной среды покомпонентно с привлечением модели пористой среды Нестеренко [9], которая позволяет определить термодинамическое состояние системы в локальных зонах реакционной ячейки. В связи с экзотермичностью химических превращений предлагается модифицировать модель Нестеренко для получения оценок работ, затраченных на реализацию различных процессов на каждом шаге приращения энергии ударного импульса. При этом считается, что действие ударного импульса на шаге приращения энергии приходится на среду с текущим значением пористости и температуры. Поскольку процесс ударного затекания пор определяется механизмами вязкого течения и пластической деформации, проведен вычислительный эксперимент по выявлению вкладов этих механизмов в уменьшение пористости. В результате этого эксперимента обнаружено, что определяющим для любых исследуемых пар металлов является механизм пластического затекания пор. Вязкое затекание пор может внести существенный аддитивный вклад в уменьшение пористости за счет деформирования алюминия в случае использования крупной фракции частиц (>100 мкм) и при больших значениях исходной пористости.

В дальнейшем оценивается возможность реализации струйных течений в порошках, а значит – разрушения поверхностных слоев частиц порошкового тела, определяется необходимая для этого работа [9]. Считается, что работа пластического деформирования определяется суммой работы пластического течения и работы, направленной на изменение структуры материала частиц. Диссипация энергии в процессе пластического течения вместе с работой вязкого затекания пор приводит к росту тепловой составляющей внутренней энергии и ударному разогреву пористой среды, а изменение структуры материала приводит к механической активации компонентов порошковой смеси. Удельная энергия W_d , диссипируемая в тепло в окрестности поры на стадии ее схлопывания имеет вид:

$$W_d = \frac{2\sigma_T}{3\rho_s} \ln \frac{1 - \Pi}{1 - \Pi_0}.$$

Здесь ρ_s – плотность материала частиц, σ_T – предел текучести, Π – текущее значение пористости, Π_0 – исходная пористость.

Учет прироста тепловой составляющей внутренней энергии в процессе пластического течения и химических превращений осуществляется заданием источников членов в уравнении теплопроводности:

$$\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda_s \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \varphi_m + Q \frac{\partial z}{\partial t} - \beta_T,$$

где ρ_s , c_s , λ_s – эффективные значения плотности, теплоемкости и теплопроводности, z – степень превращения, Q – тепловой эффект реакции, φ_m , $Q \frac{\partial z}{\partial t}$ и β_T – источники и стоки, определяемые экзо- и эндотермическими эффектами физико-химического поведения реагирующей смеси.

В каждом микрообъеме тела определяется доля работы, требуемая для осуществления фазового перехода. Учитывается возможность одновременного действия источников и стоков, вызванных фазовыми переходами. Считается, что стоки энергии компенсируют источники до тех пор, пока доля работы, требуемая для совершения фазового перехода, не исчерпается энергией источников. В каждый момент времени во внутренних микрообъемах реагирующего слоя определяется возможность появления жидкой фазы легкоплавкого компонента. С момента появления расплавленной фазы используются двухтемпературные уравнения теплопереноса, в которых учитывается теплообмен между твердой и жидкой фазой, а также изменение температуры за счет фильтрации жидкости в поры:

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

$$\rho_c c_c \frac{\partial T_c}{\partial t} - \alpha_v f_T (T_s - T_c) = \frac{\partial}{\partial y} \left[\lambda_c \Pi \frac{\partial T_c}{\partial y} \right] - c_c G_c \frac{\partial T_c}{\partial y}.$$

Здесь ρ_s , ρ_c – плотности материалов, c_s , c_c – теплоемкости при отсутствии деформации, Π – эффективная пористость, α_v – коэффициент объемного внутреннего теплообмена между жидкой фазой и каркасом, λ_s , λ_c – коэффициенты теплопроводности, β_T – мощность тепловых потерь на фазовые переходы, φ_m – мощность тепловых источников за счет механической нагрузки, $G_c = \rho_c v$ – расход жидкой фазы, Q_0 – теплота образования интерметаллида, f_T – поверхность теплообмена на единице сечения фронта реакции, v – скорость движения жидкой фазы. Индексы s и c определяют принадлежность эффективных параметров к жидкой фазе и каркасу. Пористость в двухтемпературных уравнениях определяется удельным объемом жидкой фазы.

Начальные условия: $t=0$, $T_s = T_c = T_0(y)$.

Граничные условия: $y=0$, $T_s = T_c = \tilde{T}$, $y=b$, $\alpha_v = 0$, $\frac{\partial T_s}{\partial y} = 0$, $\frac{\partial T_c}{\partial y} = 0$.

При выполнении условий плавления определяется возможность фильтрации расплавленного материала: наличие градиента порового давления и открытой пористости. Считается, что фильтрация жидкой фазы легкоплавкой компоненты удовлетворяет закону Дарси:

$$\nabla P_{ж} = - \frac{\mu}{K} v,$$

где μ – вязкость расплава, K – проницаемость пористой среды.

Коэффициент проницаемости определяется по формуле Кармана-Козени [10] для набора сферических частиц одного размера со сквозной пористостью: $K = \Pi^2 d^2 / 180(1 - \Pi)^2$. Массоперенос в каждом микрообъеме среды реализуется на ансамбле частиц при наличии открытой пористости, которая складывается из пористости реагирующей порошковой среды и удельного объема расплава, а также при наличии градиента порового давления. Учитывается градиент давления, вызванный ударным импульсом (присутствует только во время ударного перехода) или разностью коэффициентов линейного расширения компонент (термокапиллярными силами).

Прогрев реагирующей смеси способствует преодолению порога инициализации химических превращений и определяет их кинетику. Скорость химических превращений определяется уравнением макрокинетики Аррениусового типа в каждый момент времени для локальных микрообъемов среды:

$$\dot{z} = k_0 \varphi(z) - \exp(-E_a/RT),$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, $\varphi(z)$ – макрокинетическая функция торможения [6], E_a – энергия активации химических превращений, R – универсальная газовая постоянная.

Изменение реакционной способности реагирующей смеси компонентов вследствие модификации порошкового тела в процессе ударного нагружения и на всех последующих этапах механохимических превращений учитывается заданием всех параметров уравнения макрокинетики как функций от параметров реакционной ячейки. Признавая, что рост прореагировавшего слоя удовлетворяет во времени параболическому закону [11], предлагается определять k_0 с учетом изменения размера b ячейки макроскопической структуры концентрационной неоднородности смеси: $k_0 = \underline{k}/b^2$, где \underline{k} – значение k_0 , отвечающее ячейке единичной толщины. k_0 можно считать макроскопическим параметром реакционной ячейки. Для локальных микрообъемов

определяется вид макрокинетической функции торможения ϕ в зависимости от наличия или отсутствия жидкой фазы, а также ее количества [12, 13]. Изменение энергии активации E_a , определяемое механическими процессами пластической деформации и разрушения поверхностных слоев в процессе ударного перехода, предлагается учитывать с помощью соотношения:

$$E_a = E_0 - N(P - P_1^*) \alpha_i A_i,$$

где E_0 - параметр энергия активации превращений рассматриваемой реагирующей смеси в отсутствие механического воздействия; N - функция Хевисайда, P_1^* - критические значения давления $P=P(t)$ в окрестности материальной точки среды на фронте 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.

Для определения макрокинетических параметров и режимов синтеза фиксируются времена начала и завершения превращений, момент появления жидкой фазы, температура, концентрации компонентов смеси, пористость и степень химических превращений по толщине реагирующего слоя.

Для численного решения нелинейной краевой задачей теплопроводности используется неявная центрально-разностная схема метода конечных разностей, в которую входит зависимость параметров от значений температуры на новом слое. Ошибка аппроксимации такой схемы: $O(\tau) + O(h^2)$. Для решения конечно-разностной системы уравнений используется метод последовательных приближений [14], в котором значения теплофизических параметров берутся с предыдущей итерации. Вычислительный эксперимент подтвердил сходимость схемы и достижение указанного порядка аппроксимации на решении нестационарной тестовой задачи теплопереноса с постоянными коэффициентами, имеющей аналитическое решение. Используются решения задач ударной модификации порошковой среды, конвективного массопереноса и макрокинетики химических превращений для локальных объемов реакционных ячеек.

Достоверность результатов компьютерного моделирования механохимических процессов в порошковых смесях, полученных по предложенной методике, подтверждается хорошим согласованием результатов расчета самораспространяющегося высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения NiAl с экспериментальными данными [15].

Моделировался процесс горения порошковой системы Ni – 31,5 мас. % Al, разбавленной конечным продуктом. Рассмотрен реагирующий слой толщиной 0,03 м, состоящий из частиц размерами 40 мкм. Все параметры модели взяты из [15, 16]. Рассмотрен случай однородной концентрации компонентов по всему объему порошковой смеси. Результаты вычислительного эксперимента приведены в таблице в сравнении с экспериментальными данными.

Таблица

Начальная температура, концентрация разбавителя	Расчет		Эксперимент	
	Скорость горения, м/с	Максимальная температура, К	Скорость горения, м/с	Максимальная температура, К
293 К, 30 мас. %	0,005	1640	0,0055	1680
740 К, 48 мас. %	0,0044	1700	0,005	1720

Таким образом, построена вычислительная схема, позволяющая получать прогноз режимов протекания механохимических процессов, сопровождающих синтез материалов в порошковых системах. Компьютерное моделирование процессов ударного синтеза позволяет предсказать параметры структуры порошковой смеси и требуемый уровень механической активации компонентов, обеспечивающие реализацию заданного режима превращений.

Список литературы

- [1] Thadhani N. N. Shock-induced Chemical Reactions and Synthesis of materials. *Progress in Materials Science* (Editors J.W. Christian, P. Haasen and T. B. Massalski), Pergamon Press, Oxford, New York, Tokyo, **37**, No. 2, 1993, 117-226.
- [2] А.Г. Мержанов Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. *Физическая химия*, 1983, **3**, №44, 6-45.
- [3] *Химия синтеза сжиганием*. Ред. М. Коидзуми. Пер. с японск. М.: Мир, 1998.
- [4] 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 Ч.III. Черноголовка 11-15 сентября 2000, 159-161.

- [5] Лейцин В.Н., Скрипняк В.А., Дмитриева М.А. Моделирование процессов ударного синтеза алюминидов. *Proceedings of the International Conference "Shock Waves in Condensed Matter"* Saint-Petersburg, Russia, 8-13 October 2000, 107-110.
- [6] Смоляков В. К. О структурной механике вещества в волне самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Физическая мезомеханика*, 1999, **2**, №3, 59-74.
- [7] Щетинин В. Г. Ударное сжатие и разогрев пористых сред. *Shock waves in condensed matter*, Saint Petersburg, 1998, 186-197.
- [8] Бузюркин А. Е, Киселев С. П. О возникновении «холодного» слоя при взрывном компактировании порошков. *Прикладная механика и техническая физика*, 2000, **41**, № 1, 192-197.
- [9] Нестеренко В. Ф. *Импульсное нагружение гетерогенных материалов*. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992,
- [10] Мартыненко О. Г., Павлюкевич Н. В. Тепло- и массоперенос в пористых средах *Инженерно-физический журнал*, 1998, **7**, №1, 5-18.
- [11] Ларионов Л. Н. Механизмы реактивной взаимной диффузии *Металлофизика и новейшие технологии*, 1994, **16**, №9, 3-27.
- [12] Мержанов А. Г. *Теория безгазового горения* (Препринт ОИХФ АН СССР).Черноголовка, 1973.
- [13] Александров В. В., Корчагин М. А., Болдырев В. В. Механизм и макрокинетика взаимодействия компонентов в порошковых смесях. *Докл. АН СССР*, 1987, **292**, №4, 879-881.
- [14] Калиткин Н. Н. *Численные методы*. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1978.
- [15] Итин В. И., Найбороденко Ю. С. *Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений*. Томск. Изд-во Том. ун-та, 1989.
- [16] Чиркин В.С. *Теплофизические свойства материалов ядерной техники*. М: Атомиздат, 1968.