

УДК 536.46+541.12.03

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ
В МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ****В.К. Смоляков¹, О.В. Лапшин¹, Р.Г.Абдулкаримова², Н.К. Умарова²**¹ Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021,
г.Томск, пр.Академический 10/3, Россия²Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Институт проблем горения,
050012, г. Алматы, ул. Богенбай батыра,172, Казахстан**Аннотация**

Построена математическая модель механохимического синтеза в двухкомпонентной смеси в макроскопическом приближении, учитывающая фазовый переход в одном из реагентов. Модель включает уравнения теплового баланса, кинетики химического превращения, динамики избыточной энергии, запасенной в конденсированных реагентах на этапе предварительной механообработки. На основе численного моделирования показано, что фазовый переход существенно влияет на развитие неизотермического синтеза в предварительно активированных смесях. Основные выводы сопоставлены с известными экспериментальными данными.

Ключевые слова: фазовые превращения, механоактивация, тепловой взрыв, гетерогенные системы

Введение

Повышение реакционной способности гетерогенных системах путем предварительной механообработки ограничено физико-химическими свойствами реагентов. Можно выделить два основных фактора, снижающих эффективность механоактивации. Первый - проявляется при механообработке легкоплавких реагентов, когда температура разогрева измельчаемого вещества за счет диссипации механической энергии становится сопоставимой с температурой плавления. В этом случае в веществе происходит интенсивное «залечивание» структурных дефектов. Нормализация структуры уменьшает запасаемую при механической обработке избыточную энергию, величина которой определяет снижение эффективной энергии активации химического взаимодействия в системе.

Действие второго фактора связано с возможным полиморфизмом реагентов. Такая ситуация характерна для некоторых оксидов и, в частности, оксидов кремния. Разогрев вещества и напряженно-деформируемое состояние провоцируют переход вещества из одного фазового состояния в другое. Во время перехода одновременно с перестройкой кристаллической структуры происходит резкое уменьшение запасаемой избыточной энергии. При этом

энергетические затраты на фазовый переход уменьшаются на величину избыточной энергии в этом веществе.

Следуя общим представлениям о макроскопическом подходе к анализу механохимических превращений [1], рассмотрим влияние фазовых переходов на синтез композиций в исследуемых системах. Результатом предварительной механической обработки одного из реагентов смеси (в нашем случае оксида кремния) является его измельчение и повышение степени дефектности структуры. Запасенная в дефектах избыточная энергия снижает эффективную энергию активации химического превращения, а измельченный реагент уменьшает масштаб гетерогенности, определяющий характерное время массопереноса реагентов друг к другу.

Математическая модель неизотермического синтеза в активированной гетерогенной системе

Рассмотрим двухкомпонентную смесь реагентов: А (алюминий) и В (оксид кремния), которые образуют в одностадийной необратимой реакции продукт F (композит из оксида алюминия и кремния). Такая идеализация реальных химических процессов, не умаляя общности излагаемых далее результатов, существенно упрощает выкладки и анализ результатов. Полагаем, что непосредственно перед синтезом известны все параметры смеси активированной смеси: размеры частиц реа-

гентов γ_i (индекс i здесь принимает значения А, В, обозначающие вещества А, В) и избыточную энергию активированного реагента В - $\Phi_{В,0}$. Величина $\Phi_{В,0}$ может быть определена из калориметрических измерений или оценена по относительному уширению пиков рентгеновской дифракции.

Из реагентов А, В формуется образец, который помещается в нагретую до высокой температуры печь. В ходе химического взаимодействия реагентов происходит изменение объемных долей веществ. Для рассматриваемого случая неизменности объема реагирующего образца, что имеет место при равенстве плотностей веществ, объемные доли компонентов смеси V_i равны их массовым концентрациям a_i (здесь и далее индекс i принимает значения А, В, F, обозначающие соответствующие вещества). Формулы, определяющие эти величины, в ходе химического превращения имеют вид:

$$\begin{aligned} a_A &= c_0 - \alpha c_*, \\ a_B &= (1 - c_0) - \alpha(1 - c_*), \\ a_F &= \alpha, \end{aligned} \quad (1)$$

где α - глубина превращения;

c_0 - массовая концентрация реагента А в смеси, которая в случае нестехиометрического состава шихты отличается от концентрации А в продукте - c_* .

Для нестехиометрических смесей конечная глубина превращения $\alpha_k < 1$. В случае избытка А ($c_0 > c_*$) из второго соотношения (1) для $a_B = 0$ следует $\alpha_k = (1 - c_0)/(1 - c_*)$. В случае недостатка А ($c_0 < c_*$) из первого соотношения (1) для $a_A = 0$ следует $\alpha_k = c_0/c_*$. С учетом (1) полная избыточная энергия смеси

$$\Phi = (c_0 - \alpha c_*)\Phi_B + \alpha\Phi_F, \quad (2)$$

где Φ_B, Φ_F - текущие значения избыточной энергии в В и F.

Если продукт не наследует избыточную энергию от реагента В

$$\Phi = (c_0 - \alpha c_*)\Phi_B. \quad (3)$$

Уравнение сохранения энергии для образца, в котором нет распределения температуры, можно записать в виде

$$\frac{d}{dt}(\sum a_i H_i) = \chi(T_p - T), \quad (4)$$

где T, T_p - текущая температура и температура печи;

t - время; окружающей средой;

χ - эффективный коэффициент теплообмена с окружающей средой;

$$H_i = H_i(T_0) + \Phi_B + \int_{T_0}^T C_i dT \quad (5)$$

- энтальпии веществ при температуре T ;

$H_i(T_0)$ - энтальпии веществ при температуре T_0 ;

C_i - теплоемкости.

Для учета возможного фазового перехода в реагенте В его теплоемкость представим в виде

$$C_B = C_B^0 + L\delta(T - T_L), \quad (6)$$

где C_B^0 , L , T_L , $\delta(T - T_L)$ - часть теплоемкости, не зависящая от фазового перехода, теплота и температура фазового перехода; дельта-функция Дирака:

$$\delta(T - T_L) = \begin{cases} 0, & T \neq T_L; \\ \infty, & T = T_L. \end{cases}$$

При анализе различия полиморфных модификаций реагента В следует использовать соответствующие энтальпии, теплоемкости, температуры и теплоты фазовых переходов.

Избыточную энергию в реагенте В представим в виде

$$\Phi_B = \Phi_B^0[1 - e(T - T_L)], \quad (7)$$

где $e(T - T_L)$ - единичная функция Хевисайда:

$$e(T - T_L) = \begin{cases} 0, & T < T_L; \\ 1, & T \geq T_L. \end{cases}$$

Представление избыточной энергии в реагенте В в форме (7) учитывает ее релаксацию после фазового перехода.

Уравнение (4) с учетом (5)-(7) преобразуется к виду

$$\rho \frac{d}{dt} \{C(T - T_0) + [(1 - c_0) - \alpha(1 - c_*)]Le(T - T_L) - Q(T_0)\alpha - \Delta Q\alpha + \varphi + H_0(T_0)\} = \chi(T_p - T), \quad (8)$$

где принято допущение о независимости теплоемкостей C_A , C_B^0 , C_F от температуры и введены обозначения $C = c_0 C_A + (1 - c_0) C_B^0$ - теплоемкость смеси;

$Q(T_0) = -H_F(T_0) + c_* H_A(T_0) + (1 - c_*) H_B(T_0)$ - тепловой эффект реакции при начальной температуре;

$\Delta Q = (T - T_0)(\bar{C} - C_F)$ - поправка на зависимость теплового эффекта от температуры;

$\bar{C} = c_* C_A + (1 - c_*) C_B$ - теплоемкость смеси стехиометрического состава (в дальнейшем будем пренебрегать зависимостью теплового эффекта от температуры, т.е. полагать $\bar{C} = C_F$);

$H_0(T_0) = c_0 H_A(T_0) + (1 - c_0) H_B(T_0)$ - энтальпия смеси при начальной температуре (если вещества А, В - элементы, то $H_0(T_0) = 0$).

Для адиабатического случая ($\chi = 0$) из (8) после завершения химического превращения ($\alpha = \alpha_k$) и полной релаксации избыточной энергии ($\varphi = 0$) следует формула для расчета адиабатической температуры процесса:

$$T_F = T_0 + \frac{\alpha_k Q(T_0) + Le(T - T_L)[\alpha_k(1 - c_*) - (1 - c_0)] + \varphi_0}{C}, \quad (9)$$

где $\varphi_0 = (1 - c_0)\varphi_{B,0}$ - начальная избыточная энергия смеси. В случае стехиометрической смеси ($C_0 = C_*$, $\alpha_k = 1$) из (9) следует

$$T_F = T_0 + \frac{Q(T_0)}{C} + \frac{\varphi_0}{C}, \quad (10)$$

т. е. конечная температура не зависит от параметров фазового перехода. Второе слагаемое в

(10) характеризует разогрев от тепла химической реакции, третье - разогрев от релаксации избыточной энергии при нормализации структуры.

С учетом принятых допущений из (8) следует уравнение, определяющее изменение температуры

$$\rho \{C + [(1 - c_0) - \alpha(1 - c_*)]Le\delta(T - T_L)\} \frac{dT}{dt} = \chi(T_p - T) + \rho \{Q(T_0) + (1 - c_*)Le(T - T_L)\} \frac{d\alpha}{dt} - \rho \frac{d\varphi}{dt}. \quad (11)$$

Левая часть (11) определяет скорость теплонакопления, которая складывается из нагрева образца в печи, тепловыделения от химической реакции и тепловыделения от релаксации избыточной энергии.

Изменение избыточной энергии в реагенте В определяется [1] релаксационным уравнением типа

$$\frac{d\varphi_B^0}{dt} = -\varphi_B^0 m_{0B} \exp\left(-\frac{E_B - a_B \varphi_B^0}{RT}\right), \quad (12)$$

В (12): E_B , m_{0B} , a_B - энергия активации, предэкспонент и коэффициент в уравнении, эффективно описывающим релаксацию избыточной энергии. В дальнейшем для упрощения примем $a_B = 1$, т.е. вся избыточная энергия в реагенте влияет на скорость его нормализации.

Скорость химической реакции представим в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)S, \quad (13)$$

где $S = s/s_0$;

s_0 - масштаб удельной реакционной поверхности, в качестве которого можно, например, взять величину, обратную размеру частиц А: $s_0 = 1/R_A$; $k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 , E - эффективные константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции. В диффузионном приближении $k(T) = D(T)/r_{AB}^2$,

где $D(T) = D_0 \exp(-E_D/RT)$, D_0 , E_D - коэффициент диффузии, предэкспонент и энергия активации;

$\Gamma_{AB} \approx \Gamma_A + \Gamma_B$ - масштаб гетерогенности.

Величина S формируется на этапе механоактивации и при рассмотрении синтеза в предварительно активированной системе выступает как параметр.

Эффективная энергия активации химического взаимодействия зависит от аккумулярованной в структурных несовершенствах реагентов избыточной энергии, запасенной на этапе механоактивации. Это положение выразим следующим образом:

$$E = E_0 - \varphi_E, \quad (14)$$

где E_0 - энергия активации химического превращения в случае равновесной структуры реагентов;

φ_E - избыточная энергия, влияющая на химическое превращение.

Примем, что уменьшение эффективной энергии активации химической реакции равно среднemasсовой сумме избыточных энергий реагентов при образовании продукта, которая при активации только одного реагента В равна

$$\varphi_E = \varphi_B(1 - c_*) . \quad (15)$$

При рассмотрении объемного режима синтеза результаты расчетов полезно сопоставлять с тепловым взрывом в активированных системах, не претерпевающих фазовый переход. Влияние запасенной избыточной энергии на параметры теплового взрыва предварительно активированной смеси без учета фазового перехода исследовано в работе [2].

Начальные условия характеризуют физико-химические параметры смеси: состав C_0 , избыточную энергию в компоненте В φ_{B0} , безразмерную площадь реакционной поверхности S , начальную температуру T_0 . Приведенные ниже результаты получены для стехиометрического состава смеси $c_0 = c_* = 0.5$.

Отсутствие надежной информации о входящих в уравнения модели константах не позволяют проводить количественные расчеты, поэтому остановимся на общих закономерностях влияния фазовых превращений на динамику синтеза. По этой причине расчеты удобно проводить в безразмерных величинах.

Вводя

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{E_0}{RT_0^2}(T - T_0), \quad \theta_0 = 0, \quad \psi = \frac{\varphi}{RT_0}, \quad \psi_B = \frac{\varphi_B}{RT_0}, \\ \gamma &= \frac{CRT_0^2}{E_0Q}, \quad \gamma_* = \frac{CT_0}{E_0}, \quad \beta = \frac{RT_0}{E_0}, \quad \mu_B = \frac{m_B(T_0)}{k(T_0)}, \quad \varepsilon_B = \frac{E_B}{E_0}, \\ \vartheta &= \frac{\chi RT_0^2}{\rho k(T_0)QE_0}, \quad \theta_w = \frac{E_0}{RT_0^2}(T_p - T_0), \quad \tau = tk(T_0), \end{aligned}$$

математическую модель перепишем в виде

$$\begin{aligned} \left[1 + \frac{Ph\delta(\theta - \theta_L)[(1 - c_0) - \alpha(1 - c_*)]}{\gamma} \right] \frac{d\theta}{d\tau} = \\ \frac{[1 + Ph(1 - c_*)e(\theta - \theta_L)]}{\gamma} \frac{d\alpha}{d\tau} - \frac{1}{\gamma_*} \frac{d\psi}{d\tau} - \vartheta(\theta - \theta_w) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\frac{d\psi_B^0}{d\tau} = -\psi_B^0 \mu_B \exp\left(\frac{\theta \varepsilon_B + a_B \psi_B^0}{1 + \beta \theta}\right), \quad (17)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \exp \left\{ \frac{\theta + \psi_B^0(1 - c_*)}{1 + \beta\theta} \right\}, \quad (18)$$

$$\psi = [(1 - c_0) - \alpha(1 - c_*)]\psi_B, \quad \psi_B = \psi_B^0[1 - e(\theta - \theta_L)], \quad (19)$$

$$\tau = 0: \theta = \theta_0 = 0, \quad \psi_B = \psi_{B,0}. \quad (20)$$

Система (16) – (20) решалась численно. Метод решения аналогичен описанному в работе [3].

На рис. 1 и 2 представлены результаты численных расчетов высокотемпературного синтеза в условиях теплового взрыва предва-

рительно механоактивированной смеси. Значимым параметром, который можно менять в экспериментальной практике, является температура печи θ_w .

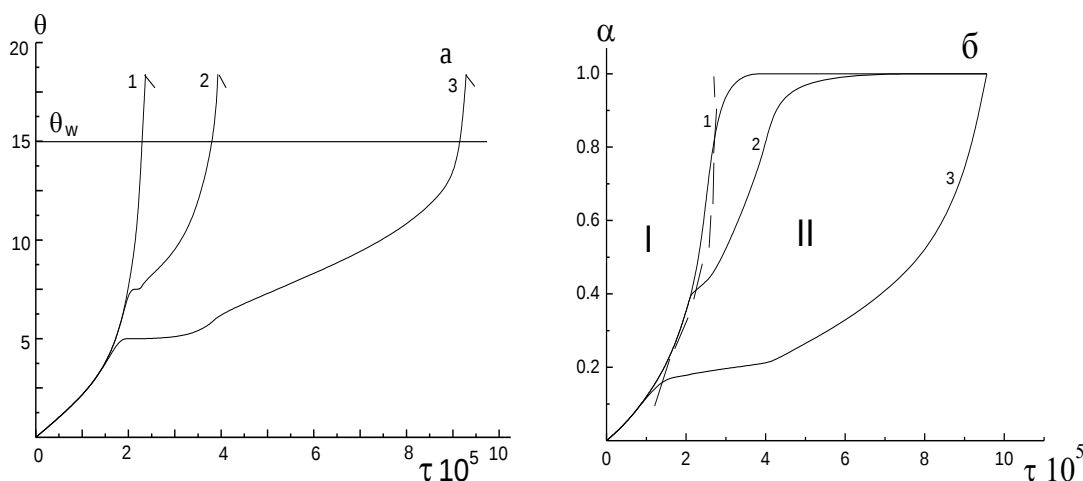


Рис.1- Зависимости температуры (а) и глубины химического превращения (б) от времени для $\beta = 0.024$, $\gamma = 0.01$, $K = 1$, $\varepsilon_B = 1$, $\bar{s} = 1$, $Ph = 0.001$, $\gamma_* = 1$, $\psi_0 = 3$, $\vartheta = 10^4$, $\theta_w = 15$ при различных температурах фазового перехода θ_L : 1 – 15, 2 – 7, 3 – 5. В области I химическое превращение осуществляется до фазового перехода, в области II – после фазового перехода.

Видно, что наличие фазового перехода влияет на кинетику роста температуры и химического превращения (рис.1), существенно увеличивая время предвзрывного разогрева и общее время синтеза.

Последнее связано с тем, что в результате фазового перехода происходит нормализация структуры возбужденного реагентов, приводящая к снижению эффективности предварительной активации.

Причем, такое влияние проявляется тем заметнее, чем меньше температура фазового перехода. С увеличением последней наблюда-

ется расширение зоны синтеза до фазового перехода (рис. 1, область II).

Чем больше разница между максимальной температурой и температурой фазового перехода, тем заметней изотермический участок на термограмме (рис.1а). В случае близости этих температур изотермический участок становится практически незаметным (рис.2а).

Расширение зоны синтеза до фазового перехода также возможно при уменьшении температуры печи (рис.2, область II). В этом случае может реализоваться ситуация, когда активированная смесь полностью реагирует в зоне низких температур, не достигнув темпе-

ратуры фазового перехода (кривая 4). В то же время неактивированная смесь в данных условиях не воспламеняется (кривая 4').

Полученные в настоящей работе результаты качественно согласуются с результатами экспериментальных исследований [4-7] на

примере системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}$, в которых было показано, что с увеличением времени предварительной механообработки уменьшается время индукции, увеличивается скорость реакции и максимальная температура.

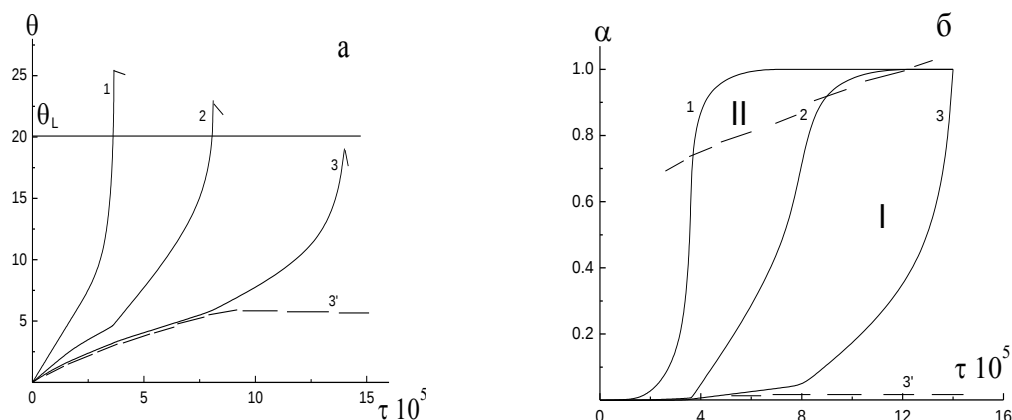


Рис.2. Динамика изменения температуры (а) и глубины химического превращения (б). $\theta_L = 10$, $\vartheta = 10^5$, $\psi_0 = 1$ при различных температурах печи θ_w : 1 – 20, 2 – 10, (3, 3') – 7. 3' – без механической активации. Остальные параметры соответствуют подписи к рис. 1. В области I химическое превращение осуществляется до фазового перехода, в области II – после фазового перехода.

На рис.3 представлена диаграмма « $\psi_0 - K$ », (параметр K характеризует изменение константы скорости реакции после фазового перехода: $K > 1$ скорость реакции увели-

чивается, $K < 1$ – уменьшается) описывающая различные сценарии теплового взрыва активированной смеси.

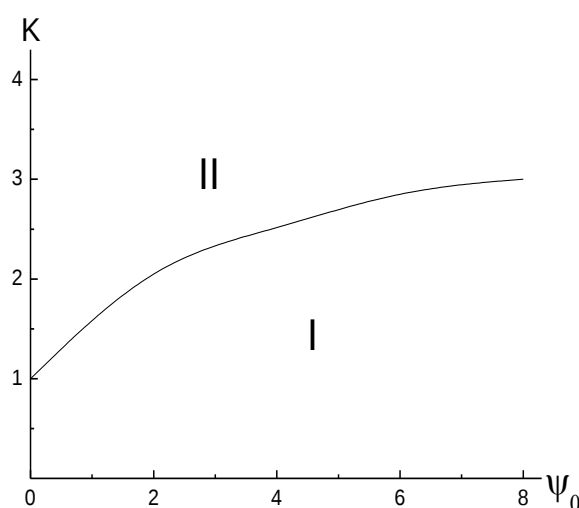


Рис.3 - Диаграмма « $\psi_0 - K$ » при $\theta_w = 7$, $\theta_L = 10$, $\vartheta = 10^5$. Остальные параметры соответствуют подписи к рис.1. Область I – фазовый переход снижает скорость реакции, область II – фазовый переход увеличивает скорость реакции.

Диаграмма разделена на две области. В области I происходит резкое снижение скорости синтеза химического соединения, что возможно при полиморфном превращении. В области II в результате (увеличения параметра К, например, в случае плавления реагента В и интенсификации химического взаимодействия в жидкой фазе) наблюдается ускорение химического превращения.

Заключение

Проведенный анализ показывает, что фазовый переход существенно влияет на развитие неизотермического синтеза в предварительно активированных смесях. Характерным проявлением такого влияния является наличие изотермического участка на термограмме с последующим резким изменением скорости реакции, которое проявляется в изменении темпов нагрева. Фазовое превращение наиболее заметно влияет на развитие теплового взрыва, если температура превращения близка к начальной температуре, т.е. меньше температуры предвзрывного разогрева. В этом случае скорость синтеза и развитие теплового взрыва замедляются, так как из-за релаксации избыточной энергии в компоненте, претерпевающим фазовый переход, возрастает активационный барьер реакции. Температура фазового перехода – постоянная величина, поэтому экспериментально обнаружить влияние фазового перехода на синтез можно, варьируя максимальную температуру. Например, путем разбавления исходной смеси или варьируя температуру печи.

Литература

1. Smolyakov V.K., Lapshin O.V., and

Boldyrev V.V. Macroscopic Theory of Mechanochemical Synthesis // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - Vol. 15. - № 1. - 2007. - P.1-11

2. Смоляков В.К., Лапшин О.В. Макрокинетика неизотермического синтеза в механоактивированных гетерогенных системах // Горение и плазмохимия. - 2005. - Т.3, - №1. - С.53-60

3. Абдулкаримова Р.Г., Кетегенов Т.А., Мансуров З.А., Лапшин О.В., Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. О влиянии фазовых превращений на неизотермический синтез в механоактивированных гетерогенных системах // Физика горения и взрыва, -2009. -Т.45. -№1. -С. 56-67

4. Мофа Н.Н. Особенности структуры и стадийность горения систем на основе кварца, модифицированного механической обработкой // Горение и плазмохимия. - 2003. - Т.1. - №1. - С.89 – 97.

5. Мансуров З.А., Мофа Н.Н. СВС-композиционные материалы: модифицированные системы на основе SiO₂, особенности горения и фазообразования // Горение и плазмохимия. -2005. -Т.3, -№1. - С. 71 – 80.

6. Ксандопуло Г.И., Мофа Н.Н., Кетегенов Т.А., Червякова О.В., Тюменцева О.А. Горение оксидных систем на основе кварца, модифицированного органическими соединениями при механохимической обработке // Физика горения и взрыва. - 2002. - Т.38, №1. С. 61 – 67.

7. Mansurov Z.A., Abdulkarimova R.G., Mofa N.N., Umarova N.K. and Shabanova T.A. SHS of Composite Ceramics from Mechanochemically Treated and thermally Carbonized SiO₂ Powders // International journal of self – Propagating high-Temperature Synthesis. -2007. - Vol.16.-№4. -P.213-217.

INFLUENCE OF PHASE TRANSFORMATION ON THERMAL EXPLOSION IN MECHANOACTIVATED HETEROGENEOUS SYSTEMS

V.K. Smoljakov¹, O.V. Lapshin¹, R.G. Abdulkarimova², N. Umarova²

¹ The Division of structural macrokinetics Tomsk scientific center of the SB RAS, 634021, Tomsk, Ave. 10/3 Academic, Russia

² Al-Farabi Kazakh National University, Institute of combustion problems, 050012, Almaty, Bogenbai Batyr str., 172, Kazakhstan

Abstract

A mathematical model of mechanochemical synthesis is constructed in a two-component mixture in the macroscopic approximation, taking into account the phase transition in one of the reagents. The model includes

the heat balance equations, the kinetics of the chemical transformation, the dynamics of excess energy stored in the condensed reagents at the stage of preliminary treatment. Based on numerical simulation, it is shown that the phase transition significantly affects the development of nonisothermal synthesis in pre-activated mixtures. The main conclusions are compared with known experimental data.

Keywords: phase transitions, mechanoactivated, heat blast, heterogeneous systems

МЕХАНОАКТИВТЕЛГЕН ГЕТЕРОГЕНДІК ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ЖЫЛУЛЫҚ ЖАРЫЛЫСЫНА ФАЗАЛЫҚ АУЫСУЛАРДЫҢ ӘСЕРІ

В.К. Смоляков¹, О.В. Лапшин¹, Р.Г.Абдулкаримова², Н.К. Умарова²

¹Томск ғылыми орталығының құрылымдық макрокинетика бөлімі РГА СБ, 634021,
Томск қ., Академический д., 10/3, Ресей

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Жану проблемалары институты,
050012, Алматы қ., Бөгенбай батыр к., 172, Қазақстан

Аңдатпа

Реагенттердің бірінде фазалық ауысу болатынын ескеретін екі компонентті жүйеде макроскопиялық жақындастыру арқылы механохимиялық синтездің математикалық моделі құрастырылды. Осы модельге алдын ала механикалық өңдеу барысында конденсирленген реагенттерде жинақталған артық энергия динамикасы, химиялық ауысу кинетикасы, жылулық баланс теңдеуі кіреді. Алдын ала активтелген қоспаларда изотермиялық емес синтездің дамуына фазалық ауысу әсер ететіні сандық модельдеу көрсетеді. Негізгі қорытындылар белгілі тәжірибелік мәндермен салыстырылған.

Түйінді сөздер: фазалық түрленулер, механоактивация, жылу жарылыс, гетерогенді жүйе