

МАКРОКИНЕТИКА ДВУХЭТАПНОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ С ТВЕРДЫМИ РЕАГЕНТАМИ



Лапшин О.В., Шкода О.А.

Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики, Томский научный центр, Сибирское отделение РАН, г. Томск, Россия, 10/3, Академический пр-т, Tomsk, 634021, Russia, ovlap@mail.ru

Двухэтапный механохимический синтез – важный в практическом отношении случай [1]. На первом этапе проводится активация вещества в течение заданного времени, на втором – химическое взаимодействие в контролируемых условиях. При реализации второго этапа можно использовать объемный нагрев с регистрацией динамики температуры или организовать послойное горение, измеряя температурный профиль волны горения и ее скорость. Двухэтапный синтез облегчает сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными, что позволяет проверить и скорректировать математическую модель и определить вклад двух факторов ускорения химического превращения: увеличения межфазной поверхности и активации. Разделение этапов механохимического синтеза эффективно используется для осуществления СВС в слабоэкзотермичных системах [2, 3].

Цель работы: построение математической модели двухэтапного механохимического синтеза в макроскопическом приближении (на примере слабоэкзотермичной системы Nb – Si)

Рассматривается реакционный образец, состоящий из предварительно активированной смеси реагентов тугоплавкого А и легкоплавкого В, которые образуют в одностадийной необратимой реакции синтеза твердофазный продукт F. Термическая обработка образца осуществляется в двух режимах: объемном вследствие нагрева образца постоянным внешним источником энергии и волнового горения, инициированного приложенной горячей стенкой к одному из его торцов.

Приняты допущения:

1. Плотности смеси и продукта полагаются равными, вследствие чего размеры образца остаются неизменными.

2. Первый этап механохимического синтеза осуществляется в изотермических условиях.

I этап механохимического синтеза: механоактивация (МА) порошковой смеси А+В

Уравнения для скоростей изменения избыточной энергии в компонентах и продукте реакции, который может образовываться на этапе МА

$$\frac{d\varphi_A}{dt} = I_B - \varphi_A y_A \exp\left(-\frac{U_A}{RT}\right) \quad \frac{d\varphi_B}{dt} = I_B - \varphi_B^0 y_B \exp\left(-\frac{U_B - \varphi_B^0}{RT}\right) \quad \frac{d\varphi_F}{dt} = I_F - \varphi_F \left[\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} + y_F \exp\left(-\frac{U_F}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

t – время; T – температура; T_L – температура плавления В; U_A, U_B, U_F – энергии активации релаксации избыточной энергии;

I_A, I_B, I_F – константы скорости накопления избыточной энергии в компонентах и продукте; y_A, y_B, y_F – предэкспоненты;

R – универсальная газовая постоянная; φ_A, φ_B = φ_B⁰[1 - e^{-(T-T_L)}] – избыточные энергии; e^(T-T_L) = $\begin{cases} 0, T < T_L \\ 1, T \geq T_L \end{cases}$ – функция Хэвисайда

α – глубина химического превращения

(записанное для общего случая (с учетом возможности плавления В на втором этапе механосинтеза));

Система уравнений, описывающих динамику измельчения и образования механокомпозигов из смеси порошков А и В в ходе ее механической обработки [4]

$$\frac{ds_i}{dt} = \left(1 - \frac{s_i}{s_{mi}}\right) k_i \quad i = A, B \quad \frac{d(s_{AB})}{dt} = (s_{mAB} - s_{AB}) \frac{k_{AB}}{s_{mAB}} + \left[\frac{s_A s_B \mu_A \mu_B (\lambda \mu_A + \mu_B)}{\mu_{AB} (s_A \mu_B + \chi s_B \mu_A)} - \frac{s_{AB} (\mu_A + \mu_B)}{3} \right] q$$

$$\frac{d\mu_i}{dt} = - \left[\mu_i^2 \mu_j + \mu_i \mu_{AB} (\mu_A + \mu_B) \right] \frac{\chi q}{\chi \mu_A + \mu_B} \quad i, j = A, B \quad i \neq j \quad (2)$$

s_i, s_{mi}, μ_i – величины удельных поверхностей, их максимальные значения и относительные объемные доли веществ (i=A, B, AB);

k_i, q – константы скоростей измельчения веществ и константа скорости агломерации; коэффициент χ учитывает различие реологических свойств компонентов А и В. Так как в качестве лучше измельчаемого компонента выбран В, агломератов обоих компонентов в предельном случае одинаковых реологических свойств).

Уравнение для скорости относительной величины межфазной поверхности F(S) в механокомпозигах [4]

$$\frac{dF(S)}{dt} = K_{AB} \mu_A \mu_B \frac{s_{AB}}{s_{mAB}} + \frac{F(S)}{\mu_{AB}} \frac{d(\mu_A + \mu_B)}{dt} \quad K_{AB} - \text{коэффициент.} \quad (3)$$

Скорость механохимического превращения, обусловленного действием непосредственно механических сил

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{m}{\alpha} \frac{dD}{dt} \quad \Omega - \text{удельная мощность мельницы;} \quad (4)$$

a, m – коэффициенты;

D = aΩt – доза поглощенной энергии от работы энергонапряженной мельницы в ходе механоактивации.

Начальные условия: t=0: μ_A=μ_{A0}, μ_B=μ_{B0}, μ_{AB}=0, F(S)=0, φ_A=φ_B=φ_F=0, α=0. (5)

II этап механохимического синтеза: тепловой взрыв и волновое горение предварительно активированной смеси

Уравнение химического превращения

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = F(S)f(\alpha)k_0 \exp\left[-\frac{E - [c_0\varphi_A + (1 - c_0)\varphi_B^0]}{RT}\right] \quad (6)$$

k_0 – предэкспонент; E – энергия активации химической реакции; c_0 – массовая концентрация А в порошковой смеси и продукте реакции

Общая избыточная энергия в смеси

$$\varphi = (1 - c_0)(1 - \alpha)\varphi_A + c_0(1 - \alpha)\varphi_B + \alpha_0\varphi_F \quad (7)$$

Уравнение теплового баланса для адиабатических условий

$$\left[\bar{c} + (1 - c_0)L(1 - \alpha)\delta(T - T_L)\right]\rho \frac{dT}{dt} = [Q + (1 - c_0)Le(T - T_L)]\rho \frac{d\alpha}{dt} - \rho \frac{d\varphi}{dt} + W \quad \text{– тепловой взрыв} \quad (8)$$

$$\left[\bar{c} + (1 - c_0)L(1 - \alpha)\delta(T - T_L)\right]\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + [Q + (1 - c_0)Le(T - T_L)]\rho \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad \text{– волновое горение}$$

$c_A, c_B = c_B^0 + L\delta(T - T_L)$ – теплоемкости компонентов А и В; c_B^0 – часть теплоемкости компонента В, не зависящая от фазового перехода; T_L, L – температура и теплота плавления В; $\bar{c} = (1 - c_0)c_B^0 + c_0c_A$; $\rho = c_0\rho_A + (1 - c_0)\rho_B$ – плотность смеси; ρ_A, ρ_B – плотности компонентов А и В; Q – тепловой эффект реакции; x – пространственная координата; W – мощность внешнего источника энергии; $\lambda = (1 - c_0)\lambda_B + c_0\lambda_A$, λ_A, λ_B – теплопроводность смеси, компонентов А и В; $\delta(T - T_L) = \begin{cases} 0, T \neq T_L \\ \infty, T = T_L \end{cases}$ – дельта-функция Дирака.

Начальные условия: $t = t_a; T(x) = T_0, \alpha(x) = \alpha_0, \varphi_A(x) = \varphi_{A0}, \varphi_B(x) = \varphi_{B0}, \varphi_F(x) = \varphi_{F0}$ (9)
(t_a – время предварительной механоактивации)

Граничные условия (в случае волнового горения): $x = 0: T = T_W (t < t_W), \partial T / \partial x = 0 (t \geq t_W); x = +\infty: T = T_0$ (10)
(T_W, t_W – температура накаливаемой стенки и время действия теплового импульса)

Оценка исходных величин

Примем следующие упрощения: $I_A \approx I_B \approx I_F \approx I$ (11)

химическое превращение осуществляется через слой продукта $f(\alpha) = 1/\alpha$ (12)

пренебрегая релаксацией избыточной энергии на стадии предварительной МА, для величины запасенной избыточной энергии в компонентах можно записать

$$\varphi_{A0} = \varphi_{B0} \approx I t_a \quad (13)$$

величина избыточной энергии в продукте к моменту завершения первого этапа

$$\varphi_{F0} \approx \frac{I t_a}{4} \left(1 + \frac{3B}{M t_a + B}\right) \quad (M = 2m a \Omega, B \text{ – константы}) \quad (14)$$

начальная глубина химического превращения $\alpha_0 = \sqrt{M t_a + B}$ (15)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов использовали порошки кремния чистоты 99,7% и ниобия (ТУ:48-4-334-75). Дисперсность частиц порошков варьировалась в пределах: ниобий – до 63 мкм, кремний от 40 до 400 мкм. Отношение массы порошка к массе мелющих шаров во всех экспериментах равнялось 1:20. Масса загружаемой в барабаны мельницы смеси составляла 30 г. Перед проведением МА стенки стальных барабанов и шары диаметром 5 мм предварительно футеровали измельчаемым материалом для исключения натирания на их поверхности железа. Порошковую смесь состава 62,3 масс.% Nb + 37,7 масс.% Si (стехиометрия NbSi₂) механически активировали в планетарной высоконапряженной центробежной мельнице мощностью 60 г с водяным охлаждением барабанов. МА проводили в атмосфере аргона чистотой 99,99%. Время МА варьировалось от 1 до 60 минут. После МА порошковую смесь прессовали в цилиндрические образцы, которые получали на гидравлическом прессе при давлении от 4,0 до 16,0 МПа. Синтез предварительно механоактивированной порошковой смеси Nb+2Si осуществляли в двумя способами: методом теплового взрыва МА-состава на установке постоянного объема (V - 5 л) в среде аргона и в режиме послойного горения. Структуру и состав активированных порошковых смесей и продуктов синтеза исследовали методами растровой электронной микроскопии (Philips SEM515) и оптической металлографии (Axiovert200M).

Определение кинетических и теплофизических параметров для системы Nb – Si

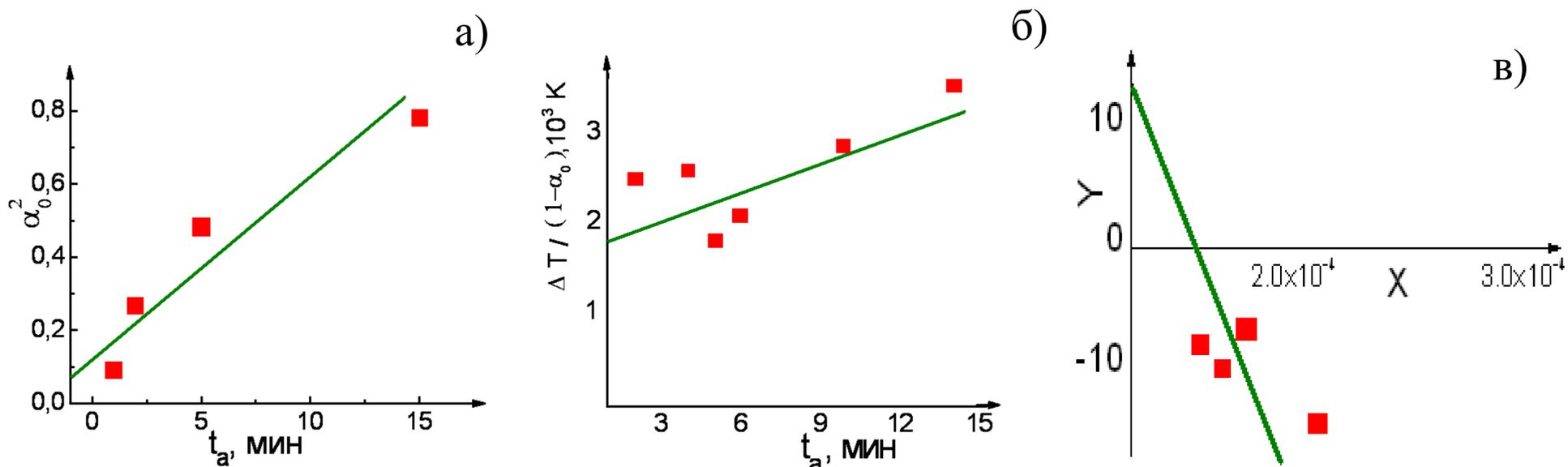


Рис.1. Результаты обработки экспериментальных данных для определения констант M и B (а), Q и I (б), E и Kk_0 (в) в системе Nb – Si методом наименьших квадратов.

Для обработки опытных данных по определению кинетических и теплофизических параметров использовались следующие полученные из (1) – (13) соотношения (рис.1)

$$\alpha_0^2 = Mt_a + B \frac{\Delta T}{1 - \alpha_0} = \frac{Q}{c} + \frac{I}{c} t_a \quad Y = \ln(Kk_0 \mu_{0Si} \mu_{0Nb}) - EX$$

$$Y = \ln \left[2Wc\alpha_0 / \left\{ \rho(Q + It_a) t_a^2 \right\} \right] - It_a / (RT^*) \quad X = 1 / RT^* (T^* - \text{температура воспламенения})$$

Константы, найденные методом обратной задачи с использованием экспериментальных данных

$$M = 0.049 \text{ мин}^{-1} \quad B = 0.098 \quad I = 4.2 \cdot 10^4 \text{ Дж / (кг мин)} \quad Q = 7.7 \cdot 10^5 \text{ Дж / кг}$$

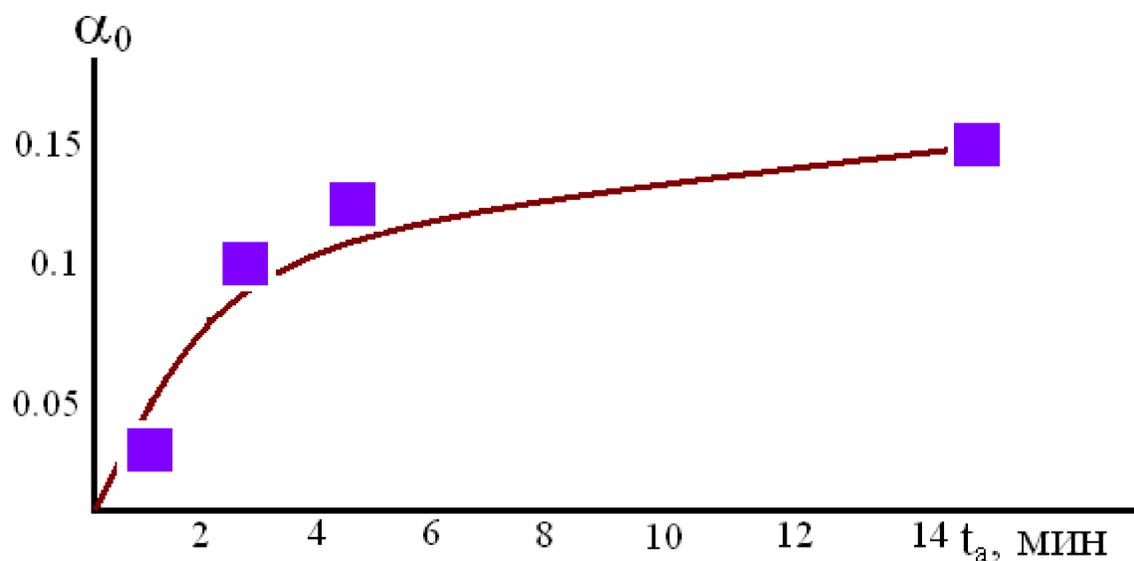
$$E = 132214.3 \text{ Дж / моль} \quad Kk_0 = 2.5 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-3}$$

Результаты и обсуждение

I этап: предварительная МА

Рис.2. Зависимость величины начального превращения вещества на стадии механо-обработки в системе Nb-Si от времени МА: сплошная линия – численный расчет, ■ – эксперимент).

С увеличением времени механоактивации в обрабатываемой порошковой смеси происходит рост площади межфазной поверхности за счет измельчения реагентов



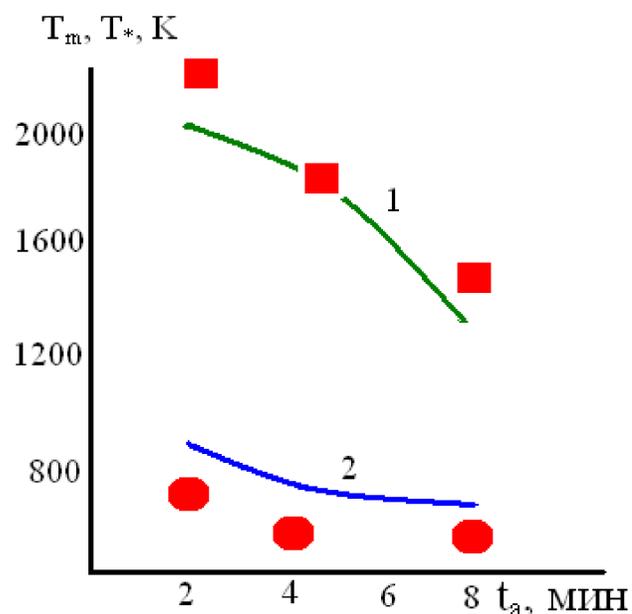
и образования из них разнородных агломератов (механокомпозитов), а также наблюдается увеличение избыточной энергии, аккумулированной в структурных дефектах активируемых компонентов.

При этом на сформированных между разнородными компонентами поверхностях осуществляется начальное превращение вещества в продукт реакции, скорость появления которого будет определяться интенсивностью действия механических сил на активируемый материал (рис. 2). С ростом времени МА доля продукта в механоактивируемой смеси увеличивается. Можно констатировать, что теоретический расчет хорошо коррелирует с данными экспериментов.

II этап: тепловой взрыв

Рис.3. Зависимости максимальной температуры теплового взрыва T_m (линия 1, ■) и температуры воспламенения T_* (линия 2, ●) от времени предварительной механоактивации смеси (1 и 2 – теоретический расчет, ■ и ● - эксперимент).

Из рис.3 следует, что уменьшение температуры начала реакции T_* с ростом времени механоактивации обусловлено интенсификацией химического превращения вследствие активации реагентов на первом этапе механосинтеза, а также созданием значительной межфазной поверхности в сформированных на этапе МА механокомпозитах.



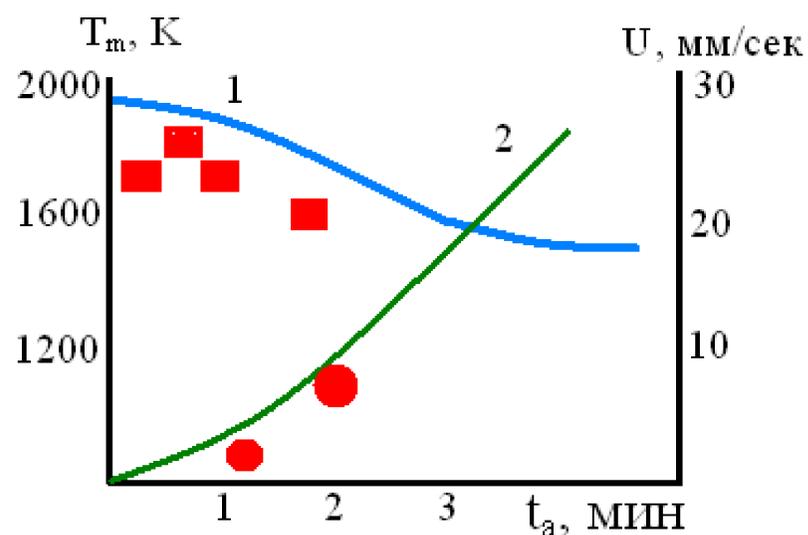
В результате, срыв системы с теплового равновесия при ее нагреве внешним источником энергии происходит при более низких температурах.

Падение максимальной температуры синтеза T_m с продлением МА обусловлено двумя причинами. Первой причиной является уменьшение температуры воспламенения смеси, второй – ее пассивация в период предварительной МА продуктами химического превращения. В этом случае происходит редукция теплового эффекта при синтезе химического соединения из-за сокращения в смеси доли исходных реагентов (Nb и Si).

II этап: послойное горение

Рис. 4. Величины температуры T_m (линия 1, ■) и скорости U (линия 2, ●) горения (б) от продолжительности периода предварительной механической активации (1 и 2 – теоретический расчет, ■ и ● - эксперимент).

С продлением времени механоактивации на втором этапе механохимического синтеза происходит снижение температуры горения (линия 1, ■) и увеличивается скорость горения (линия 2, ●) порошковой смеси.



Уменьшение температуры горения T_m в этом случае обусловлено частичным превращением исходных реагентов на первом этапе механохимического синтеза, вследствие чего снижается общий тепловой эффект от реакции образования продукта реакции NbSi2 на стадии горения.

Рост скорости горения с продлением МА можно объяснить двумя причинами: 1) запасенная в реагентах на этапе МА избыточная энергия снижает активационный барьер химического взаимодействия; 2) в процессе МА создается высокоразвитая межфазная поверхность, увеличивающая скорость химического превращения. Предварительная механическая активация способствует переходу процесса послойного горения в системе Nb – 2Si от реакции взаимодействия с участием жидкой фазы ($T_m > T_L = 1688$ К) в режим ИТГ «истинно твердофазного горения» ($T_m < T_L$). Теоретические расчеты удовлетворительно соответствуют данным экспериментов.

ВЫВОДЫ

Предварительная механоактивация интенсифицирует химическое превращение, уменьшает температуру синтеза и температуру воспламенения (для теплового взрыва), увеличивает скорость волнового горения, способствует переводу химического взаимодействия в твердофазный режим. Методом обратной задачи определены теплофизические и кинетические константы, характеризующие двухэтапный механосинтез в системе Nb – Si.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Болдырев В.В., 2018, Вестник РАН. **88**(3). 258-267.
- [2] Рогачев А. С., 2019, Успехи химии 2019. **88**(9). 875-900.
- [3] Лапшин О.В., Шкода О.А., 2018, Изв. Вузов. Физика. **61**(12). 57-64.
- [4] Лапшин О.В., 2020, ТОХТ. **54**(1). 236-243.