

УДК 539.3

О.В. ИВАНОВА, С.А. ЗЕЛЕПУГИН

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ НА ИНИЦИИРОВАНИЕ И ЭВОЛЮЦИЮ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА¹

Численно моделируется поведение реагирующих (процессы твердофазного синтеза) пористых смесей в условиях взрывного нагружения на основе развитой математической модели многокомпонентной среды. Исследуется влияние дисперсности компонентов смеси алюминий – сера на инициирование и развитие реакции синтеза сульфида алюминия. Численные расчеты выполнены в осесимметричной постановке методом конечных элементов.

Ключевые слова: многокомпонентная среда, твердофазный синтез, взрывное нагружение, численное моделирование.

Введение

Получение новых перспективных материалов и их использование все чаще связано с экстремальными условиями: быстропротекающими процессами, высокими давлениями и температурами. Эти процессы сопровождаются структурными изменениями, а зачастую и химическими реакциями. Ранее считалось, что высокие температуры уже сами по себе являются достаточным условием протекания экзотермических реакций. На самом деле, инициирование химических превращений в ударной волне, дальнейшее развитие и полное завершение химических реакций зависит от амплитуды и длительности воздействия ударной волны, а высокие температуры являются не главным, но дополнительным положительным фактором для развития синтеза [1–3]. Также на инициирование и развитие твердофазных реакций синтеза большое влияние оказывает начальная дисперсность компонентов смеси. Чем ниже дисперсность компонентов, тем менее благоприятны условия для полного завершения синтеза при одних и тех же условиях нагружения многокомпонентных смесей.

Поскольку синтез материала и формирование его структуры происходит стадийно, то ударно-волновое воздействие может избирательно воздействовать на различные стадии процесса. Это позволяет при одном и том же исходном составе получать конечные материалы с различными структурами, а следовательно, и свойствами. При серьезных фундаментальных исследованиях такие методы позволят в широком диапазоне управлять структурообразованием и создавать принципиально новые материалы с ультрамелкозернистой структурой, градиентные, слоистые и другие материалы, обладающие уникальными свойствами и повышенными эксплуатационными характеристиками. Немаловажную роль в исследованиях таких процессов играет численное моделирование, которое в совокупности с доступными экспериментальными данными предоставит наиболее полную информацию о поведении реагирующих сред, включая механизмы и кинетику физико-химических превращений и пути формирования новых состояний веществ.

Цель данной работы заключается в численном изучении влияния начальной дисперсности компонентов смеси на инициирование и развитие синтеза сульфида алюминия при взрывном нагружении цилиндрической ампулы на основе модели многокомпонентной среды [4, 5].

1. Математическое описание поведения многокомпонентных сред и происходящих в них физико-химических превращений в условиях взрывного нагружения

Система уравнений, описывающая нестационарное адиабатическое движение каждого компонента в некотором фиксированном в пространстве объеме прочной сжимаемой смеси V , ограниченном поверхностью S , учитывая при этом соответствующий обмен (взаимодействие) массой, импульсом и энергией между компонентами внутри объема V , состоит из уравнений неразрывности, движения и энергии [4–6]:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-98044-р_сибирь_a).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i \rho_i) + \nabla \alpha_i \rho_i v_i = \sum_{j=1}^N J_{ji} \quad (i = 1, 2, \dots, N); \quad (1)$$

$$\alpha_i \rho_i \frac{d_i v_i}{dt} = \nabla \sigma_i + \alpha_i \sum_{j=1}^N \alpha_j R_{ji} \quad (i = 1, 2, \dots, N); \quad (2)$$

$$\alpha_i \rho_i \frac{d_i E_i}{dt} = \sigma_i \varepsilon_i + \alpha_i \sum_{j=1}^N \alpha_j \Phi_{ji} + \frac{dQ}{dt} \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (3)$$

где $\frac{d_i}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + v_i^k \frac{\partial}{\partial x^k}$; $\frac{dQ}{dt} = \Delta H J_{ji}$. Здесь t – время; ρ_i – истинная плотность i -го компонента, равная массе i -го компонента в единице объема i -го компонента; v_i – вектор скорости; E_i – удельная внутренняя энергия; ε_{ij} – компоненты тензора скоростей деформаций; $\sigma_{ij} = -P_i \delta_{ij} + S_{ij}$ – компоненты тензора напряжений; P_i – давление; S_{ij} – компоненты девиатора напряжений; R_{ji} – интенсивность обмена импульсом между i -м и j -м компонентами; Φ_{ji} – интенсивность обмена энергией между i -м и j -м компонентами; Q_i – удельное тепловыделение химической реакции; ΔH – теплота химической реакции; J_{ji} – интенсивность перехода массы из j -го в i -й компонент; N – число компонентов.

Доли объема смеси, занимаемые каждым компонентом [4]:

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_N = 1, (\alpha_i \geq 0), \alpha_i = \rho_i^* / \rho_i, \quad (4)$$

где ρ_i^* – приведенная плотность (масса i -го компонента в единице объема среды).

Химическая реакция синтеза в прессованной пористой двухкомпонентной смеси алюминий – сера описывается с помощью феноменологической модели химических превращений, основанной на кинетике нулевого порядка без обратных превращений [7, 8]:

$$J_{ji} = \frac{d\eta}{dt} = \begin{cases} 0, & \text{если } \eta = 1 \text{ или } (T_{Al} < T_\eta \text{ и } P < P_\eta), \\ f(P_\eta), & \text{если } \eta < 1 \text{ и } (T_{Al} \geq T_\eta \text{ или } P \geq P_\eta); \end{cases} \quad (5)$$

$$f(P_\eta) = \begin{cases} K_0, & \text{если } P < P_\eta, \\ K_p K_0, & \text{если } P \geq P_\eta, \end{cases}$$

где T_{Al} – температура плавления алюминия; P – согласованное давление компонентов; T_η , P_η , K_p , K_0 – константы; η – степень превращения вещества.

При исследовании деформирования многокомпонентных сред необходимо учитывать состояние и реакцию каждого компонента, а также, в отличие от гомогенной смеси, не только смещение внешних границ выделенного объема, но и смещение компонентов внутри выделенного объема смеси. В данной работе условие равенства давлений при взаимодействии компонентов рассматривается как одно из условий совместного деформирования компонентов в смеси, определяющее их объемные содержания [4, 8]:

$$P = P_i(V_i, E_i) = P_j(V_j, E_j) = \dots = P_N(V_N, E_N).$$

Для вычисления температуры использовались следующие соотношения [5, 7]:

$$dT_i = \begin{cases} d(E_i - E_{i0x})/c_{p_i}, & \text{если } T_i < T_{im}, \\ 0, & \text{если } T_i = T_{im}, \\ d(E_i - E_{i0x} - \Delta H_{im})/c_{p_i}, & \text{если } T_i > T_{im}, \end{cases}$$

где удельная теплоемкость c_{p_i} возрастает линейно с ростом температуры до температуры плавления вещества; E_{i0x} – «холодная» составляющая удельной внутренней энергии; T_{im} – температура плавления; ΔH_{im} – удельная теплота плавления i -го компонента.

2. Численное моделирование процессов твердофазного синтеза в многокомпонентной пористой смеси

Численно в осесимметричной постановке на основе модели многокомпонентной среды [5] рассмотрена задача взрывного нагружения стальной цилиндрической ампулы, содержащей пористую смесь алюминий – сера (Al–S). Состав смеси представлял собой 0,65 мас. долей серы и 0,35 мас. долей алюминия, что при инициировании химической реакции соответствует стехиометрии образования сульфида алюминия Al_2S_3 . Воздействие взрывчатого вещества, окружающего ампулу, в расчетах моделировалось воздействием давления продуктов взрыва на горизонтальный слой материала ампулы по мере продвижения фронта детонации [8, 9]. Скорость детонации задавалась равной 3,3 км/с на основе экспериментальных оценок.

В работе принято, что критерий начала химической реакции по давлению, а также скорость реакции зависят от начального значения дисперсности компонентов смеси. Для алюминиевого порошка и порошка серы с низкой дисперсностью были выбраны критерии начала химической реакции по температуре $T_{\eta} = 933 \text{ K}$ (температура плавления алюминия), по давлению $P_{\eta} = 1,6 \text{ ГПа}$. Скорость химических превращений K_0 была задана $240,8 \text{ ГДж}/(\text{кг}\cdot\text{с})$, $K_p = 2,0$. Для порошков алюминия и серы с высокой дисперсностью были выбраны критерии начала химической реакции по температуре $T_{\eta} = 933 \text{ K}$, по давлению $P_{\eta} = 1,0 \text{ ГПа}$. Скорость химических превращений $K_0 = 280,8 \text{ ГДж}/(\text{кг}\cdot\text{с})$, $K_p = 2,0$. Начальная пористость (отношение объема пор к общему объему) компонентов смеси составила 40 %.

На рис. 1 показана динамика развития вынужденных твердофазных химических превращений в смеси Al–S с низкой начальной дисперсностью в разные моменты времени процесса.

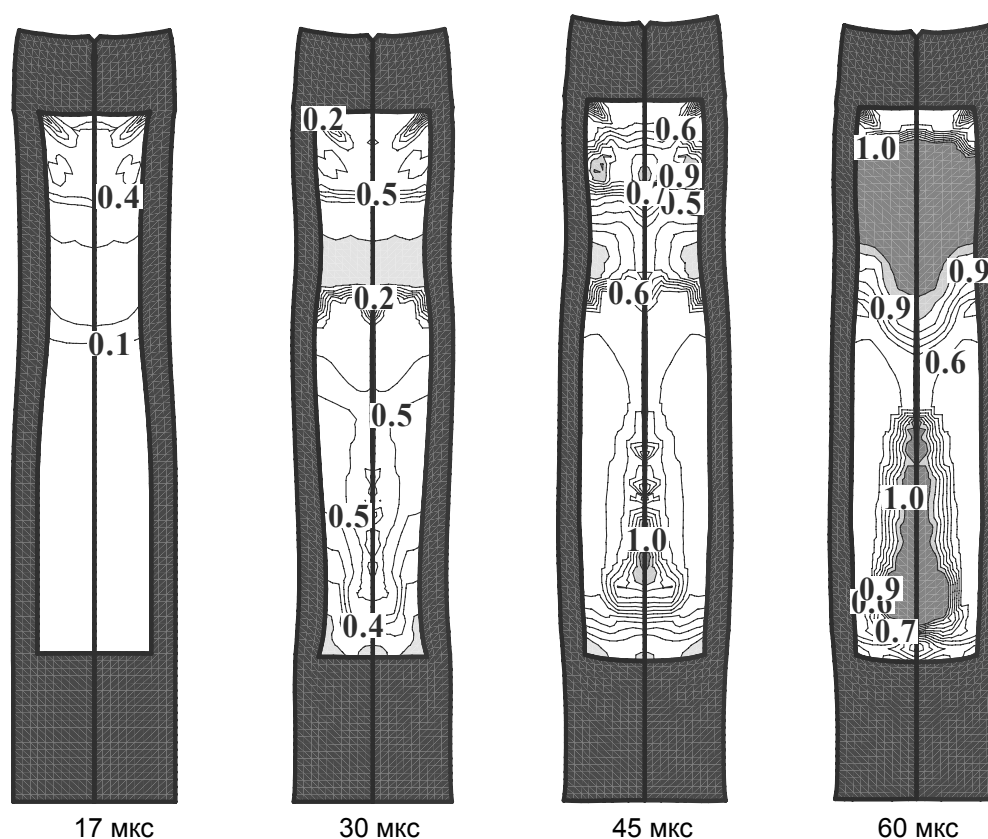


Рис. 1. Осевое сечение ампулы и степень превращения в смеси с низкой начальной дисперсностью в разные моменты времени

На рис. 2 показана динамика развития вынужденных твердофазных химических превращений в смеси с высокой начальной дисперсностью в разные моменты времени процесса.

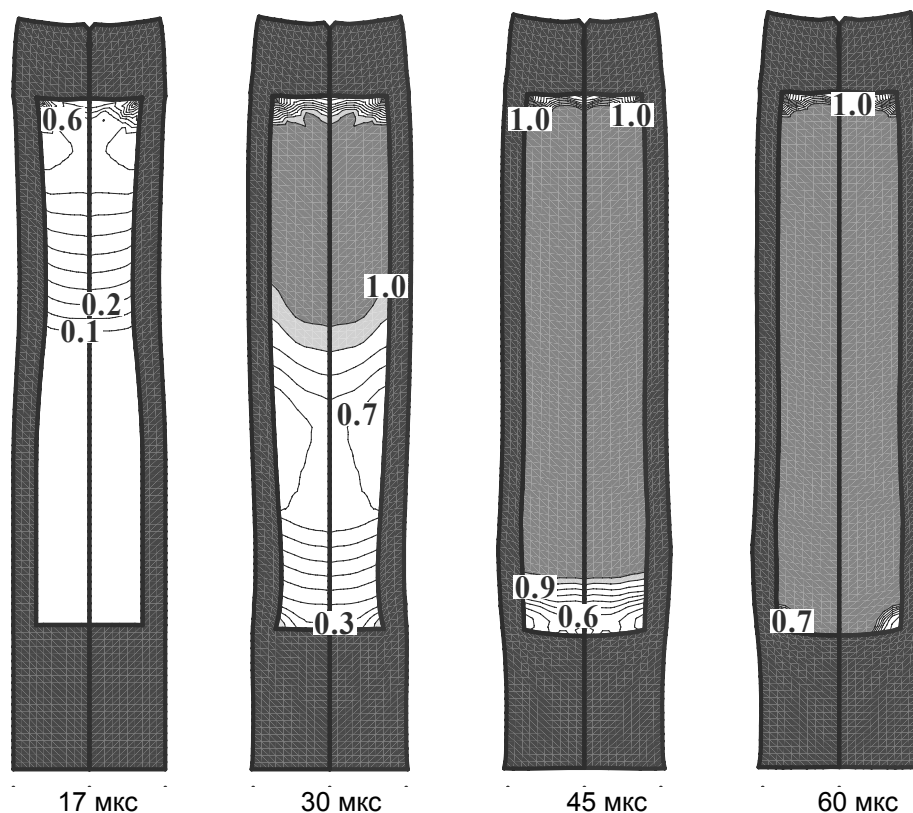


Рис. 2. Осевое сечение ампулы и степень превращения в смеси с высокой дисперсностью в разные моменты времени

На рис. 3 представлены графики полноты реакции от времени для рассматриваемых случаев.

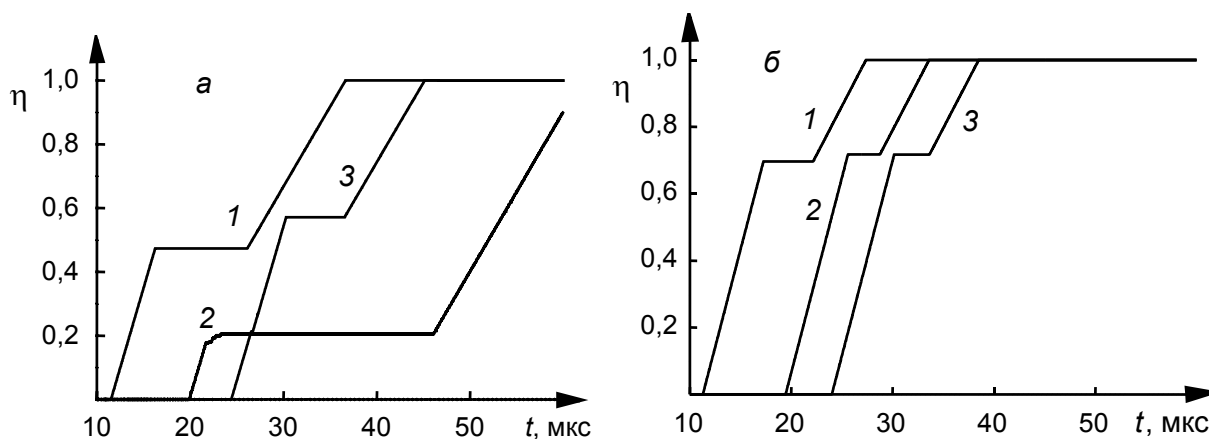


Рис. 3. Изменение массовых долей сульфида алюминия: кр. 1, 2, 3 – соответственно верхняя, центральная и нижняя части ампулы для смеси с низкой (а) и высокой (б) дисперсностью

Для смеси Al-S с низкой дисперсностью реакция в ампуле инициируется в проходящей ударной волне. За время действия ударной волны массовая доля сульфида алюминия (продукта реакции) в разных частях ампулы имеет разные значения и составляет почти 50 % – в верхней, около 20 % – в центральной и 60 % – в нижней части ампулы (рис. 3, а, кривые 1, 2, 3 соответственно).

За фронтом ударной волны реакция останавливается, так как критерий по давлению перестает выполняться, а критерий инициирования реакции по температуре еще не достигнут. В данном случае амплитуды и длительности ударной волны недостаточно для полного завершения химического превращения, а также достижения критерия по температуре за время действия ударной волны. Процесс твердофазного синтеза возобновляется при отражении проходящей ударной волны от

нижней крышки ампулы. Химическая реакция вновь инициируется ввиду выполнения критерия по температуре и протекает полностью в нижней части ампулы в области около оси симметрии. В верхней и центральной частях ампулы реакция также инициируется ввиду выполнения критерия по температуре (рис. 3, а, кривые 1, 2). В данном случае отраженная ударная волна вносит свой вклад в повышение температур и протекание реакций в ампуле за ее фронтом. Следует отметить, что к исследованному моменту времени процесса 60 мкс реакция не завершается полностью в значительной области ампулы (рис. 1).

На рис. 3, б представлены графики, характеризующие процесс твердофазного синтеза для компонентов смеси Al-S с высокой дисперсностью. Реакция в верхней, центральной и нижней частях ампулы также инициируется в ударной волне ввиду выполнения критерия по давлению, и за время действия ударной волны массовая доля продукта реакции сульфида алюминия достигает более 70 % для всех частей ампулы (рис. 3, б, кривые 1–3). Далее, за фронтом ударной волны реакция также останавливается и затем снова инициируется и протекает полностью во всей ампуле (за исключением небольших угловых областей в верхней и нижней части ампулы), но с меньшей скоростью ввиду достижения критерия по температуре. В данном случае амплитуды и длительности проходящей ударной волны достаточно для практически полного завершения химической реакции в смеси алюминий – сера.

Заключение

Численно в цилиндрической системе координат исследованы особенности инициирования и развития твердофазного синтеза в смеси алюминий – сера с учетом влияния начальной дисперсности исходных компонентов на критерий инициирования и скорость протекания реакции. Исследование проводилось на основе развитой модели многокомпонентной среды и феноменологической модели химических превращений, характеризующейся постоянной скоростью протекания реакций.

Установлено, что процесс химических превращений протекает в три стадии, включая промежуточную стадию остановки реакции. На инициирование химических превращений в ударной волне, дальнейшее развитие и полное их завершение оказывают большое влияние такие параметры процесса, как амплитуда и длительность воздействия ударной волны, а также начальные характеристики исходных компонентов смеси, такие, как размер частиц компонентов (дисперсность). Высокие температуры являются не главным, но дополнительным положительным фактором для развития и полного завершения процесса твердофазного синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордополов Ю.А. // Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / под ред. акад. А.Г. Мержанова. – Черногловка: Территория, 2003. – С. 61–73.
2. Бацанов С.С. // Хим. физика. – 1987. – Т. 6. – № 11. – С. 1576–1582.
3. Мержанов А.Г., Мукасьян А.С. Твердопламенное горение. – М.: Торус Пресс, 2007. – 336 с.
4. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. – М.: Наука, 1987. – 464 с.
5. Иванова О.В., Зелепугин С.А. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 8/2. – С. 180–189.
6. Куропатенко В.Ф. // ПМТФ. – 2005. – Т. 46. – № 1. – С. 7–15.
7. Зелепугин С.А., Никуличев В.Б. // ФГВ. – 2000. – Т. 36. – № 6. – С. 186–191.
8. Зелепугин С.А., Иванова О.В., Юношев А.С., Сильвестров В.В. // Докл. АН. – 2010. – Т. 434. – № 5. – С. 643–647.
9. Иванова О.В., Зелепугин С.А., Юношев А.С., Сильвестров В.В. // Изв. вузов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 7/2. – С. 115–121.

Томский научный центр СО РАН, г. Томск, Россия
E-mail: szel@dsm.tsc.ru

Поступила в редакцию 10.07.12.