

*М. А. Дмитриева, Е. Б. Еремкина, В. Н. Лейцин*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ УДАРНОГО СИНТЕЗА

*Методами компьютерного моделирования связанных процессов исследованы определяющие факторы сверхбыстрых физико-химических превращений реагирующих порошковых систем на фронте ударного импульса.*

*The related processes of defining factors of ultrafast physical and chemical transformations of reactive powder systems at the front of the shock puls are investigated by computer simulation methods.*

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, ударный синтез, механическая активация, химическая кинетика, порошковая металлургия

**Key words:** computer simulation, shock synthesis, mechanical activation, chemical kinetics, powder metallurgy.

Ударное компактирование реагирующих порошковых материалов позволяет объединить технологические процессы механической активации, формования и инициирования химических превращений. Основные процессы, контролируемые ударно-запущенные химические реакции в порошковых смесях, происходят главным образом за менее чем микросекундные периоды времени действия высоких давлений, деформаций и температур. Это делает актуальным развитие модели, адекватно описывающей основные механизмы процесса ударного компактирования реагирующих порошковых тел, механическую активацию, фазовые переходы и критические условия реализации химических реакций за столь короткие характерные времена.

В основу моделирования физико-химических процессов в реагирующей порошковой среде положена концепция, позволяющая 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 состояния смеси и ее реакционной способности на всех этапах синтеза [1; 2].

Реагирующий слой рассматривается в виде совокупности элементов макроскопической структуры концентрационной неоднородности. Смесь, имеющая заданную в среднем концентрацию компонентов, неоднородна по объему элемента структуры – реакционной ячейки, которая используется в качестве представительного объема реагирующей порошковой среды [1; 2].

Предварительное прессование порошковой смеси обеспечивает образование связей между частицами, поэтому к моделированию механического поведения порошкового тела применим подход механики пористых сред. Ударное нагружение порошкового компакта можно представить макроскопически плоским импульсом, распространяющимся вдоль реакционной ячейки с заданными амплитудой и длительностью. Термодинамика ударного сжатия порошкового материала определяет доли кинетической энергии ударного импульса, затраченные на совершение работы по модификации порошкового тела в статическом и динамическом режимах, определяя различные этапы микромеханики процесса пластического деформирования пористой среды. В процессе ударного перехода запасенная энергия ударного импульса диссипирует по различным механизмам, смена которых моделируется поэтапно. На первом этапе реализуется сферически-симметричный механизм схлопывания пор, затраты энергии на который оцениваются по модели единичной ячейки Нестеренко [3]. Величина пластически деформированного слоя частиц  $\Delta r$  оценивается по модели Нестеренко:

$$\Delta r = \frac{d}{2} \left( 1 - \sqrt[3]{2 - \frac{1}{1 - \Pi}} \right), \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр порошковых частиц;  $\Pi$  – величина, на которую уменьшается исходная пористость после нагрузки. Остальная часть энергии ударного импульса расходуется на разрушение поверхностных слоев частиц, уплотнение материала в динамическом режиме.

Следствием процессов пластического деформирования и разрушения поверхности частиц является повышение реакционной способности – механическая активация [1]. При неоднородном пластическом деформировании механически активируется только поверхностный слой частиц толщиной  $\Delta r$ .

Интенсивный прогрев может привести к плавлению легкоплавкого компонента смеси. В этом случае реагирующий слой представляется насыщенным жидкостью 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 [1] с источниками и стоками тепла.

Макрокинетика химических превращений представляется многоуровневой моделью реакционной ячейки аррениусового типа, описанной в [2]. Выражение для скорости химических превращений:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k_0 \exp(-E_a / RT) \phi(z), \quad (2)$$

где  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $E_a$  – энергия активации (энергия, которой должна обладать молекула, чтобы прореагировать);  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $\phi(z)$  – функция торможения, определяющая замедление химических превращений нарастающим слоем продукта реакции. Энергия активации:

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

где  $H$  – функция Хевисайда;  $P_i^*$  – критические значения давления  $P = P(t)$  ударного импульса, определяющие включение того или иного механизма активации;  $\alpha_i$  – параметры, определяющие вклад работы механического воздействия  $A_i(r)$ , изменяющей, по  $i$ -му механизму, реакционную способность смеси. Изменение энергии активации по радиусу частиц реагирующих компонентов определяется неоднородностью пластического деформирования.

Н. Н. Тадани экспериментально показано, что одним из необходимых условий реализации сверхбыстрых превращений является появление «турбулентного» течения, приводящее к интенсивному перемешиванию [4]. Этот постулат хорошо согласуется с заключениями, сделанными Я. Хори, который в качестве механизма перемешивания, необходимого для реакции, называл образование микроструктуры и разрушение вещества в вихрях [5]. Межчастичный сдвиг, возникающий при сплющивании и поперечном течении частиц, подобен механизму, предложенному в роликовой модели А. Н. Дремина [6].

В качестве условия реализации поперечных течений предлагается использовать статистическое условие Мещерякова [7], при выполнении которого волновое движение среды характеризуется резким затуханием массовой скорости в направлении движения ударного импульса.

В связи с вышесказанным предлагается считать необходимым условием реализации сверхбыстрых превращений в микрообъемах выполнение критерия запуска неравновесных процессов уплотнения, объединяющего условия малости степени химических превращений, достижения требуемой степени механической активации, выполнения статистического условия Мещерякова:

$$\left( \frac{D \dot{D}}{u \dot{u}} \right) = 1, \quad z \leq z_m, \quad \frac{E}{RT} \leq \frac{E_0}{RT_0}, \quad \Pi \geq \Pi_{\min}, \quad \varepsilon \geq \varepsilon_s, \quad (3)$$

где  $D_2, u, \dot{D}, \dot{u}$  – дисперсия скорости частиц, средняя скорость частиц в ударной волне, скорость изменения дисперсии и скорость изменения средней скорости частиц в локальных микрообъемах порошковой среды соответственно;  $z_m$  – значение степени превращений, характеризующее начальную стадию синтеза;  $\Pi_{\min}$  – минимальное значение пористости;  $\varepsilon_s$  – деформация, отвечающая сферически-симметричному режиму уплотнения.

Таким образом, сверхбыстрый массоперенос твердофазных реагирующих компонентов, барьером для которого в стационарных условиях является нарабатываемый продукт синтеза, возможен в процессе нестационарного уплотнения реагирующей среды. Течения в поперечном направлении обеспечивают конвективный перенос компонентов в микрообъемах реагирующей смеси, поэтому критерий нестационарности определяет одно из необходимых условий формирования субструктуры продуктов синтеза и саму возможность реализации сверхбыстрых химических превращений на фронте ударного импульса. Именно поперечные течения обеспечивают разрушение поверхностных слоев частиц – для реагирующих компонентов это могут быть слои продукта химических превращений. Будем считать, что в предельном случае в

местах выполнения критерия диффузионный барьер, то есть слой продукта реакции, полностью удаляется, что может быть смоделировано уменьшением параметра  $z$  в выражении для функции торможения.

На основе созданной модели разработана схема компьютерного моделирования связанных процессов механической модификации порошковой смеси в процессе ударного нагружения, макрокинетики химических превращений, теплового баланса и фильтрации жидкой фазы с учетом кинетики механической повреждаемости и фазовых переходов. Все параметры модели уточняются итерационно на каждом шаге по времени. Учитывается изменение концентрации компонент, пористости и фазового состава.

В ходе вычислительного эксперимента моделируется процесс динамического уплотнения композиционного материала в порошковой системе Ni – 31,5 мас.% Al, предварительно спрессованного до заданного среднего значения удельного объема пор (пористости)  $\Pi_0 = 0,2 \div 0,4$ , с размером частиц  $d = 5$  мкм, макроскопически плоским импульсом сжатия с амплитудой  $2 \div 4$  ГПа и длительностью 1 мкс. Исходные распределения концентраций компонентов и удельного объема пор по толщине модельного порошкового компакта представлены на рисунке 1. Изучаются условия синтеза на фронте ударного импульса в процессе механохимических превращений ударно-нагруженных химически реагирующих порошковых компактов.

О кинетике химических превращений позволяют судить зависимости массовой доли алюминиды никеля, отнесенной к исходной массе реагирующих компонентов, от времени синтеза, приведенные на рисунке 2. Линия 2 соответствует эксперименту с учетом неоднородности пластического деформирования частиц. Расхождение результатов наблюдается в неоднородных смесях, но составляет порядка 5–10 %.

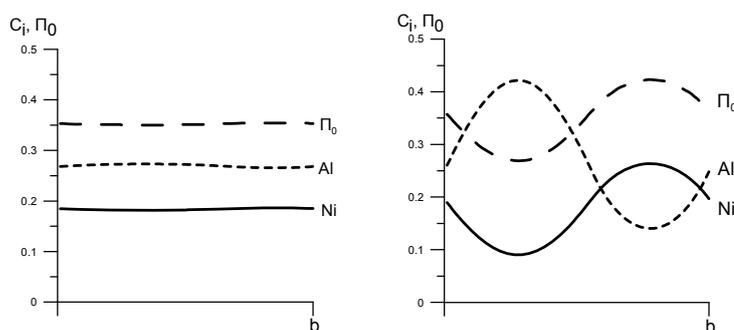


Рис. 1. Исходное распределение концентраций компонентов и пористости по толщине  $b$  реакционной ячейки

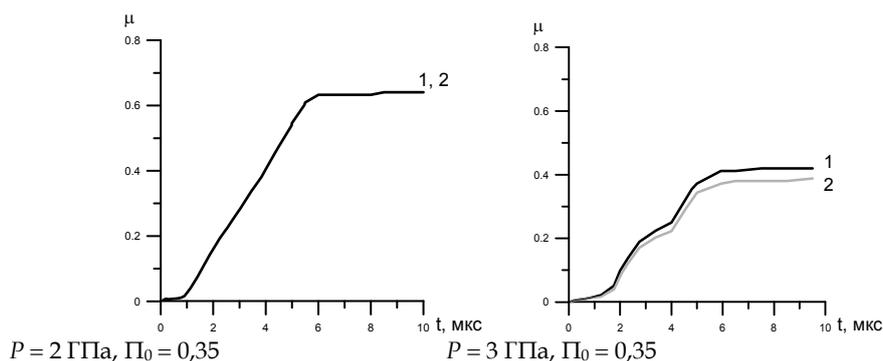


Рис. 2. Зависимость изменения массовой доли алюминиды никеля от времени синтеза

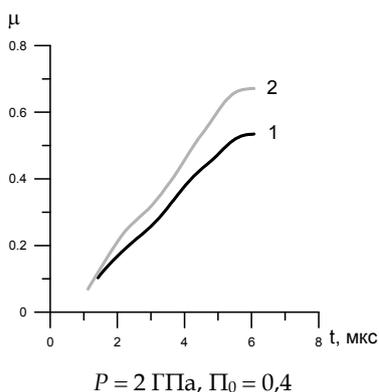


Рис. 3. Зависимость массовой доли алюминиды никеля от времени синтеза

Таким образом, введение в рассмотрение неоднородной активации по радиусу частицы не привело к существенному изменению получаемых результатов и в дальнейших расчетах для рассмотренной порошковой системы может не учитываться.

На рисунке 3 представлены зависимости массовой доли продукта реакции (NiAl) от времени синтеза. Линии 1 и 2 отвечают крайним случаям процесса синтеза: без изменения

функции торможения (1) и с полным удалением диффузионного барьера между реагирующими компонентами в областях выполнения критерия (2). Реальная зависимость массовой доли продукта ударного синтеза от времени будет лежать между этими кривыми. Учет поперечных течений существенен при моделировании сверхбыстрых процессов ударного синтеза.

Итак, проведенные исследования позволяют сделать заключение.

1. Развита модель реагирующего порошкового слоя, учитывающая неоднородность пластического деформирования порошковых частиц и возможность удаления слоя продукта реакции с поверхности частиц реагирующих компонентов при реализации нестационарного режима ударного уплотнения.

2. Комплексный критерий реализации нестационарного процесса динамического уплотнения реагирующей порошковой смеси определяет необходимые условия сверхбыстрых физико-химических превращений на фронте ударного импульса. Критерий объединяет условия малости степени химических превращений, достижения требуемой степени механической активации, выполнения статистического критерия нестационарности.

3. Разработанный подход позволяет получать двусторонние оценки зависимости массовой доли продукта ударного синтеза от времени. Учет поперечных течений существенен при моделировании быстрых процессов ударного синтеза.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-01-90703).*

#### Список литературы

1. Лейцин В. Н., Дмитриева М. А., Колмакова Т. В. и др. Моделирование физико-химических процессов в реагирующих порошковых материалах // Известия высших учебных заведений. Физика. 2006. Т. 49, №11. С. 43–48.
2. Лейцин В. Н., Дмитриева М. А. Модель процессов синтеза в реагирующих порошковых компактах типа Ti-Al, Ti-C при ударном нагружении // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13, №2. С. 271–277.
3. Нестеренко В. Ф. Импульсное нагружение гетерогенных материалов. Новосибирск: Наука, 1992.
4. Eakins D. E., Thadhani N. N. Mesoscale simulation of the configuration-dependent shock-compression response of Ni + Al powder mixture // Acta Materialia. 2009. Vol. 58. P. 1496–1510.
5. Horie Y. Sandia report. Sandia National Laboratories, 1986.
6. Дремлин А. Н., Бреусов О. Н. Процессы, протекающие в твердых телах под действием сильных ударных волн // Успехи химии. 1968. Т. 37, вып. 5. С. 898–916.
7. Мецерьяков Ю. И. Об управлении физическими механизмами структурообразования при ударном нагружении материалов // Управление в физико-технических системах. СПб., 2004. С. 222–245.

#### Об авторах

Мария Александровна Дмитриева – д-р. физ.-мат. наук, доц., РГУ им. И. Канта, e-mail: Dmitrieva\_m@inbox.ru.

Елена Борисовна Еремкина – студ., ТГУ, Томск, e-mail: lopren@mail.ru.

Владимир Нояхович Лейцин – д-р физ.-мат. наук, проф., РГУ им. И. Канта, e-mail: leitsin@mail.ru.

#### Authors

Dr Sc Mariya Dmitrieva – assistant professor, head of laboratory, IKSUR, e-mail: Dmitrieva\_m@inbox.ru.

Elena Eremkina – student, TSU, Tomsk, e-mail: lopren@mail.ru.

Professor Vladimir Leitsin – IKSUR, e-mail: leitsin@mail.ru.