

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР УПАКОВОК ПОРОШКОВЫХ СВС-МАТЕРИАЛОВ

П.Ю. Гуляев, А.В. Долматов, И.В. Милюкова, А.Л. Трифонов, С.А. Ширяев

Югорский государственный университет
г. Ханты-Мансийск

Разработка научных основ получения нанокompозитных материалов с помощью новой совокупности двух прогрессивных методов в порошковой металлургии: самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механической активации (МА) диспергированных твердофазных реагентов для получения упрочняющей фазы на наноразмерном уровне требует выяснения физического механизма взаимодействия реагентов, протекающего в окрестности и на контакте отдельных частиц реакционных смесей [1, 2]. Вопросы остаются сложными для исследования, поскольку вследствие быстротечности и малых масштабов протекающих процессов, экспериментальное изучение механизма взаимодействия весьма затруднено. Одним из подходов к решению этой проблемы является компьютерное моделирование случайных, по своей природе, структур упаковок дисперсных порошков и сопоставление свойств таких «виртуальных» материалов со свойствами реальных реакционных СВС-смесей [3,4].

Цель настоящей работы – исследование механизма формирования фрактальных структур в процессе СВС при получении высокопористых проницаемых материалов с упрочняющей керамической наноструктурированной фазой.

Одним из наиболее распространенных технологических приемов получения СВС-материалов является пропускание волны горения через реагирующую смесь порошков, имеющих естественную гравиметрическую насыпную плотность (рисунок 1).

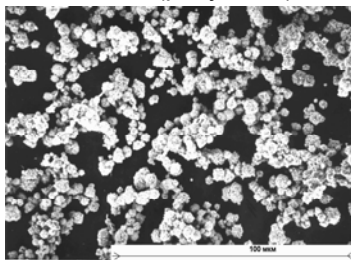
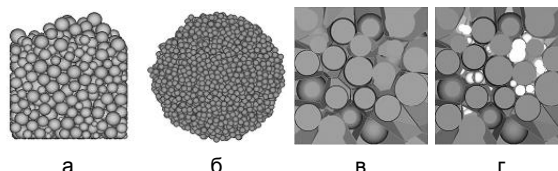


Рисунок 1 – Структура упаковки частиц порошка никеля марки ПНК-УТЗ (естественной гравиметрической плотности, объемная пористость $P = 63$ об. %, %)

В большинстве случаев наблюдается высокая корреляция между объемной плотностью исходных материалов и конечных продуктов синтеза. При этом отмечается, что морфология спеченного пористого материала наследует многие макроскопические признаки исходной упаковки порошковой смеси, хотя может и значительно отличаться от нее масштабами вновь образованных элементов структуры (рисунок 2).



а – предельная насыпная плотность;
б – модель всестороннего обжигания;
в – сечение структуры сферических частиц;
г – вложенная структура частиц и пор.

Рисунок 2 – Модели структуры плотной упаковки

Поэтому большой интерес вызывают исследования, посвященные моделированию физических механизмов формирования слабоупакованных структур, агломератов и конгломератов в исходной шихте, а так же их эволюция при прохождении волны синтеза и ее влияние на структуру конечного продукта [5,6]. В этом аспекте приобретает особо актуальное значение анализ модификации исходной структуры в волне горения СВС для ультраслабых упаковок твердотельных частиц, которые возникают за счет сил межмолекулярного взаимодействия при формировании шихты в условиях, близких к условиям космической микрогравитации.

Постановка задачи. Для получения необходимых механических свойств пористого СВС-материала, необходимо производить загрузку порошковой смеси в реактор при такой насыпной гравиметрической плотности, которая может обеспечить внутреннее структурное стимулирование волны горения синтеза [8].

Этот метод осуществляется за счет создания в узких областях волны горения сверхадиабатических условий, то есть когда в непрогретый слой реагирующей смеси в области волны обеспечивается подвод тепла из области догорания. Конвективный подвод осуществляется продувкой газа сквозь поры продукта горения в направлении распространения волны горения (эффект Алдушина - Сеплярского) [9].

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос образования слоистых квазипериодических структур («блинчиков» - по А.Г. Мержанову [10]), формирование которых определяет «эстафетный» характер распространения волны СВС. В связи с этим необходимо пересмотреть роль лучевого теплообмена в волне горения и смену доминирующего механизма теплообмена в процессе прохождения волны горения от слоя к слою.

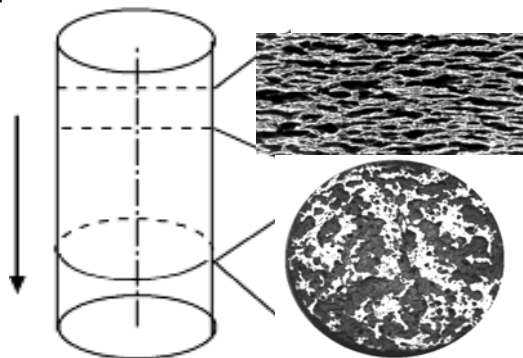


Рисунок 3 – Продольный и поперечный шлиф пористого «блинчика» СВС-материала (распространения волны горения указано стрелкой)

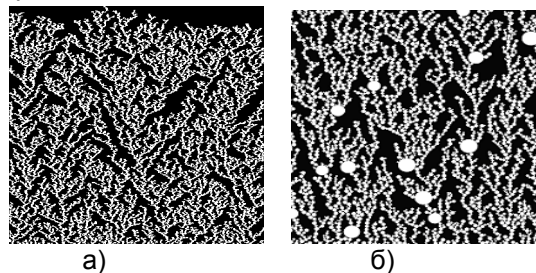
В пористых материалах, вследствие дифракционного предела Г. Кирхгофа, лучевой теплообмен происходит только на тех длинах волн, которые не превышают характерного размера пор. Если принять во внимание тот факт, что эффективная длина волны теплового излучения определяется законом смещения В. Вина, то механизм лучевого теплообмена в пористых материалах имеет пороговую температуру «включения» и «выключения». Простейший анализ показывает, что при 50-65% объемной пористости, для большинства реакций СВС в системах Ni-Al, Ti-B, Ti-Al, Ti-Ni и др., эта температура меньше адиабатической и лежит в пределах 1200-1400 °С. Возникающая, из-за закона Стефана-Больцмана, нелинейная зависимость теплопроводности от температуры при лучевом теплообмене, должна приводить к специфическим режимам горения с «обострением» (типа HS и LS) и возникновению метаста-

бильных тепловых зон (модель Курдюмова-Тихонова-Самарского), что объясняет наблюдающуюся «очаговую» структуру в волне горения и «эстафетный» механизм процесса СВС.

Таким образом, для анализа условий возникновения механизма радиационного теплообмена необходимо знать структуру дисперсной реагирующей смеси при различных уплотнениях [11]. В работе предлагается математическое моделирование «виртуальных» структур упаковок с использованием различных статистических распределений параметров частиц: размера, стехиометрии и внешних нагрузок.

Виртуальные модели СВС-материалов. Входными данными являются: S – стехиометрическое соотношение, $f_{Ni}(d)$,

$f_{Al}(d)$ – функции распределений частиц по диаметрам для Ni и Al. Затем осуществляется математическое моделирование структуры упаковки. Моделирование начинается с генерации случайным образом координаты X центра частицы в соответствии с равномерным распределением. Затем происходит генерация случайным образом в соответствии с заданными гистограммами распределения частиц порошков Ni и Al по диаметрам и «осаждение» частичек на дно. Результат моделирования (рис.4) – изображение двумерной геометрической структуры является входным массивом для программы анализатора изображений, которая в качестве результата выдает диаграмму распределения классов и гистограмму распределения по размерам пор.



а). частиц Ni (размер 8 ± 3 мкм; естественная гравиметрическая насыпная плотность – $2,7 \text{ г/см}^3$, $P=69\%$); б). системы Ni – Al (Ni – 8 ± 3 мкм; Al – 60 ± 20 , стехиометрия Ni_3Al , насыпная плотность, $2,5 \text{ г/см}^3$, $P=65 \text{ об.}\%$)

Рисунок 4 – Фрактальные модели упаковок:

Если силы поверхностного сцепления больше сил внешнего давления верхних слоев частиц, то частица после соприкосновения с линией уровня завершает свое движение вниз (прилипает к поверхности заполнения).

В этом случае $\sigma \cdot S \geq m \cdot g \cdot \Delta h + F_r$, где $\sigma \cdot S$ – сила поверхностного сцепления, $m \cdot g \cdot \Delta h$ – сила тяжести, F_r – сила внешнего давления. Если же силы внешнего давления верхних слоев превышает силы поверхностного сцепления ($\sigma \cdot S < m \cdot g \cdot \Delta h + F_r$), то картина структуры упаковки будет иная – возможно скатывание частиц по линии уровня заполнения. Поэтому в данном случае после соприкосновения частицы с линией уровня учитывается ее положение на устойчивость. Если частица находится в устойчивом положении, то ее движение вниз заканчивается. Если же частица находится в неустойчивом положении, то происходит скатывание частицы в ту или иную сторону в зависимости от угла наклона частицы до тех пор, пока частица не примет устойчивое положение. В результате (рисунок 5.) удается смоделировать цепочку контактов частиц, а результаты моделирования легко проверить на адекватность прямыми электрометрическими измерениями проводимости и оценить средний размер на контакте отдельных частиц реакционной смеси.

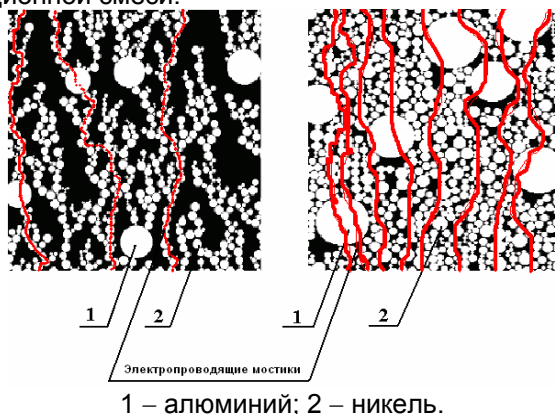


Рисунок 5 – Линии электро- и теплопроводности фрактальной структуры Ni-Al насыпной плотности и с давлением подпрессовки 25 МПа.

Выводы.

Полученные результаты моделирования объемной пористости СВС-материалов бинарной системы Ni-Al показали весьма хорошее совпадение (2–3 %) с экспериментальными данными для упаковок с естественной гравиметрической насыпной плотностью. Это можно объяснить высоким значением свободной поверхностной энергии частиц никеля ($1,8 \text{ Дж/м}^2$) и их большой удельной поверхностью, ввиду малого размера. Электрометрические измерения удельной проводимости в этой ситуации позволяют оценить изменение площади контакта между частицами, возникающее в результате виброуплотнения или подпрессовки шихты, в пределах от 10^{-14} до 10^{-7} м^2 . По данным высокоскоростной пирометрии [7] в дальнейшем можно оценивать время реакционной диффузии и подбирать режим горения, необходимый для образования наноразмерных слоев.

Список литературы

1. Евстигнеев В.В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.В. Евстигнеев., Б.М. Вольпе, И.В. Милюкова– М.: Высш. Шк., 1996. – 276 с.
2. Фролов Ю.В., Пивкина А.Н. Фрактальная структура и особенности процессов энерговыделения (горения) в гетерогенных системах // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 33. – № 5. – с. 3 – 19.
3. Гуляев П.Ю. Энтропийный подход к моделированию теплофизических параметров неравновесного состояния дисперснофазных сред./ Гуляев П.Ю., Иордан В.И // Материалы VII Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем». – Красноярск: Изд-во ИВМ СО РАН, 2004. – С. 46 – 47.
4. Gulyaev P.Yu. Super-adiabatic SHS effects at radiation heat transfer in loosely packed Ni-Al powder systems./ Gulyaev P.Yu., Neronov V.A., Gulyaev I.P // Abstr. book: VIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS 2005). – Quartu S. Elena (CA), Italy 21 – 24 June. – 2005. – P. 69 – 70.
5. Гуляев П.Ю. Исследование тепловой структуры волны горения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза./ П.Ю. Гуляев, В.И. Иордан, А.В. Калачев // Известия АлтГУ, сер. Физика. – 2005. – № 1(45). – С. 104 – 109.
6. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Емельянов А.Н., Илларионова Е.В., Широ В.М. Микроструктура гетерогенных смесей для безгазового горения.// Физика горения и взрыва. – 2004. – № 5. – С. 74 – 80.
7. Гарколь Д.А., Гуляев П.Ю., Евстигнеев В.В., Мухачев А.Б. Новая методика высокоскоростной яркостной пирометрии для исследования процессов СВС // Физика горения и взрыва. – 1994. – 30, – № 1. – С. 72 – 77.
8. Рашковский А.С. Структура гетерогенных конденсированных смесей.// Физика горения и взрыва. – 1999. – №5. – С. 65 – 75.
9. Aldushin A.P., Seplyarskiy B.S., The Inversion of the structure of combustion wave in the porous medium during expulsion of gas. // Report of AS USSR. – 1979, – v. 249, – № 3. – P. 585 – 589.
10. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. А.Г. Мержанов – Черноголовка, ИСМАН, – 2000. – 224с.
11. Гуляев П.Ю., Иордан В.И. Формирование структуры в ультрадисперсных высокопористых СВС-материалах //Тр. Всерос. научно-технич. конф. с междунар. участием "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения". – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. – С. 148 – 152.