

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ Ni_3Al
НА СТАДИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

УДК 536.46:539.219.3

О. В. Лапшин, В. Е. Овчаренко

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634055 Томск

В рамках математической модели самораспространяющегося высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов рассмотрено влияние процесса зародышеобразования интерметаллической фазы на поверхностях раздела никеля с алюминием на температуру и время воспламенения порошковой смеси. Исследована зависимость скорости образования интерметаллида от дисперсности никелевых частиц порошковой смеси и мощности внешнего источника нагрева.

При проведении количественных расчетов начальной стадии процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза химических соединений [1] предполагалось, что минимальное количество новой фазы, необходимое для ее необратимого роста, образуется мгновенно. Поэтому влияние процессов зародышеобразования на температурно-временные зависимости стадии воспламенения не рассматривалось. Однако в работе [2] показано, что в системе алюминий — никель период зародышеобразования алюминида никеля составляет значительную часть времени синтеза интерметаллида.

Цель настоящей работы — оценка влияния процессов зародышеобразования на температуру и время воспламенения порошковой системы алюминий — никель стехиометрического состава Ni_3Al в условиях непрерывного нагрева порошковой смеси внешним источником энергии. Кинетический закон роста зародыша новой фазы согласно [3] можно записать в виде

$$\frac{d\varphi}{dt} = K \exp(-U/(RT)), \quad (1)$$

где t — время; T — температура; $\varphi = \delta/\delta^*$ — относительная величина зародыша новой фазы; δ — величина зародыша в момент времени t ; δ^* — критический размер зародыша; K — предэкспоненциальный множитель; U — энергия активации зародышеобразования; R — универсальная газовая постоянная.

В условиях непрерывного нагрева порошковой системы

$$\frac{d\varphi}{dT} = K \exp(-U/(RT)) \frac{dT}{dt}. \quad (2)$$

Определим относительную величину зародыша, проинтегрировав уравнение (2) по

температуре:

$$\varphi = K \int_{T_0}^T \frac{\exp(-U/(RT))}{dT/dt} dT. \quad (3)$$

Здесь T_0 — начальная температура процесса.

Покажем, что тепловыделение от образования зародыша новой фазы пренебрежимо мало. Для этого запишем уравнение теплового баланса в приближении равномерного прогрева образца внешним источником энергии мощностью W :

$$c_V V \frac{dT}{dt} = \Phi + WS - \alpha S_s(T - T_0), \quad (4)$$

где c_V — объемная теплоемкость; V — объем образца; S — площадь поперечного сечения образца; S_s — площадь внешней поверхности образца; α — коэффициент теплообмена образца с окружающей средой; Φ — скорость тепловыделения.

Согласно [4, 5] скорость тепловыделения от образования промежуточной фазы для данного случая можно записать в виде

$$\Phi = Q\rho \frac{d\varphi}{dt} \frac{\delta^*}{r^*}, \quad (5)$$

где Q — тепловой эффект реакции образования зародыша; ρ — плотность; r^* — радиус порошковых частиц тугоплавкого компонента.

Так как δ^*/r^* в данном случае крайне мало, то членом, отвечающим за тепловыделение в уравнении (4) на стадии зародышеобразования, можно пренебречь. Используя это допущение и подставляя в (3) вместо временной производной от температуры ее выражение из уравнения (4), получим

$$\varphi = \int_{T_0}^T \frac{c_V V K \exp(-U/(RT))}{WS - \alpha S_s(T - T_0)} dT. \quad (6)$$

Поскольку условием окончания процесса зародышеобразования является условие $\varphi = 1$, можно записать

$$1 = \int_{T_0}^{T_z} \frac{c_V V K \exp(-U/(RT))}{WS - \alpha S_s(T - T_0)} dT, \quad (7)$$

где T_z — температура системы в момент завершения процесса зародышеобразования.

Используя принцип наибольшего параметра Лапласа, условие (7) приближенно можно записать следующим образом:

$$1 = \frac{c_V V K \exp(-U/(RT_z)) T_z^2 R}{(WS - \alpha S_s(T_z - T_0)) U}. \quad (8)$$

Решая уравнение (4) относительно полного времени зародышеобразования t_z , получим

$$t_z = \frac{c_V V}{\alpha S_s} \ln \left(\frac{WS}{WS - \alpha S_s(T_z - T_0)} \right). \quad (9)$$

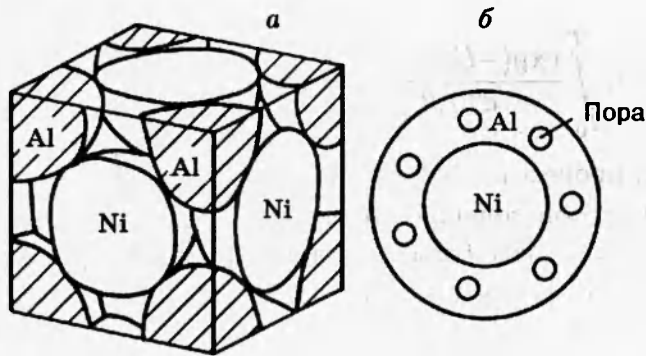


Рис. 1. Общий вид элементарной ячейки порошковой смеси состава Ni_3Al (а) и схема элементарной ячейки Ni_3Al в исходном состоянии для модельных расчетов (б)

Уравнения (1), (4) и (7)–(9) позволяют описать кинетику роста зародыша новой фазы в условиях нагрева порошковой системы чистых элементов внешним источником энергии и вычислить температуру и время окончания процесса зародышеобразования.

Рассмотрим более конкретную задачу, а именно, влияние зародышеобразования на термокинетические условия теплового взрыва в системе Ni–Al (стехиометрия Ni_3Al) на стадии воспламенения исходной порошковой системы с использованием равновесной диаграммы состояния системы [6].

Для этого реальную смесь порошков никеля с алюминием моделируем совокупностью элементарных сферических ячеек, размер которых определяется дисперсностью частиц Ni, соотношением Ni и Al в смеси и пористостью последней (рис. 1, б). Размер ячейки R_e вычислим по формуле

$$R_e = r_{Ni} \left[(1 - P)^{-1} \left(1 + \frac{\mu_{Al} \nu_{Al} \rho_{Ni}}{\mu_{Ni} \nu_{Ni} \rho_{Al}} \right) \right]^{1/3}. \quad (10)$$

Здесь μ_{Al} , μ_{Ni} — атомные массы Al и Ni; ν_{Al} , ν_{Ni} — стехиометрические коэффициенты; P — пористость образца; ρ_{Al} , ρ_{Ni} — плотности Al и Ni; r_{Ni} — радиус частицы никеля.

Число элементарных сферических ячеек в единице объема

$$N = 1/(4/3\pi R_e^3).$$

В начальный период взаимодействия на границе раздела разнородных порошковых компонентов происходит образование зародыша новой фазы, описываемое уравнениями (1)–(9). При достижении системой температуры окончания зародышеобразования T_z на границах раздела разнородных компонентов образуется твердофазный продукт Ni_2Al_3 [7]. После достижения системой температуры плавления алюминиево-никелевой эвтектики T_e начинается интенсивное растворение образовавшегося твердофазного продукта в жидкой фазе. Последнее приводит к повышению температуры в системе и плавлению алюминиевой компоненты.

Уравнения движения межфазных границ в предположении квазистационарности про-

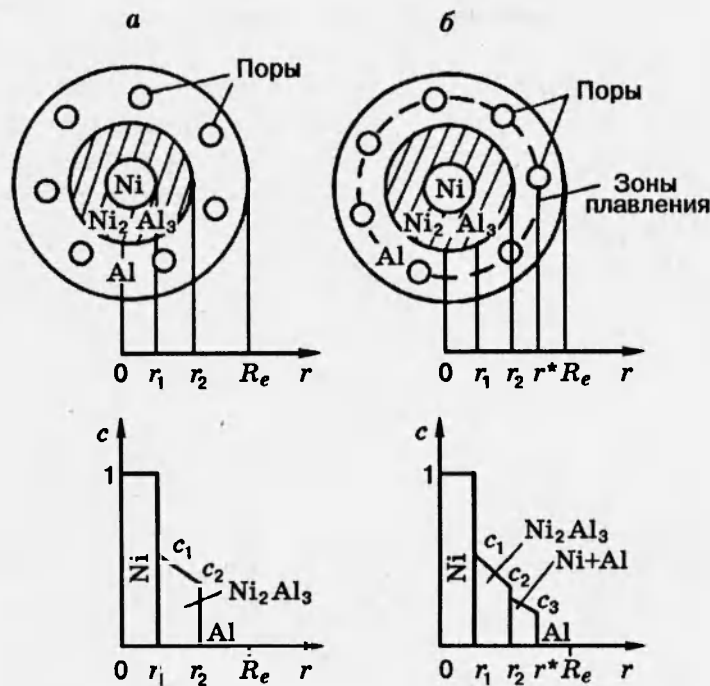


Рис. 2. Образование промежуточного продукта реакции взаимодействия в системе никель-алюминий при $T < T_e$ (а) и при $T > T_e$ (б)

цесса диффузии для сферического случая запишутся в виде (рис. 2,а)

$$\begin{aligned}
 (1 - c_1) \frac{dr_1}{dt} &= \begin{cases} 0, & T < T_z, \\ D(T) \frac{r_2(c_1 - c_2)}{r_1(r_2 - r_1)}, & T > T_z, \end{cases} \\
 -c_2 \frac{dr_2}{dt} &= \begin{cases} 0, & T < T_z, \\ D(T) \frac{r_1(c_1 - c_2)}{r_2(r_2 - r_1)}, & T_z < T < T_e. \end{cases}
 \end{aligned} \tag{11}$$

При достижении системой температуры T_e считаем, что объем жидкой фазы неограничен. Уравнение движения границы r_2 в этом случае запишется в виде (см. рис. 2,б)

$$(c_2 - c_3) \frac{dr_2}{dt} = \begin{cases} -D_1(T) \frac{c_3}{r_2}, & c_2 = 0, T < T_z, \\ -D_1(T) \frac{c_3}{r_2} - D(T) \frac{r_1(c_1 - c_2)}{r_2(r_2 - r_1)}, & T > T_z, \end{cases} \tag{12}$$

где $D(T) = D_0 \exp(-E/(RT))$; $D_1(T) = D_{01} \exp(-E_1/(RT))$; $c(r_{1+0}) = c_1$; $c(r_{2-0}) = c_2$; $c(r_{2+0}) = c_3$; c — текущая концентрация никеля в ячейке; $D(T)$, $D_1(T)$ — коэффициенты диффузии никеля в продукте реакции и в жидкой фазе; D_0 , D_{01} — предэкспоненциальные множители; E , E_1 — энергии активации образования продукта реакции и растворения продукта реакции в жидкой фазе; T_e — температура плавления эвтектики.

Количество никеля, связанного в слое образовавшегося интерметаллида Ni_2Al_3 , опре-

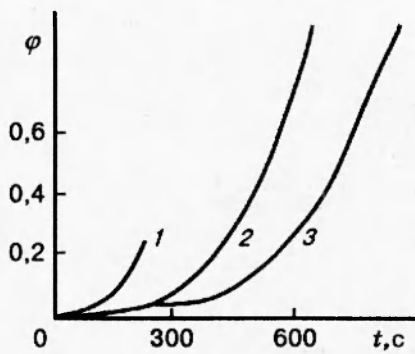


Рис. 3. Кинетические зависимости относительной величины зародыша при различных значениях мощности внешнего источника:
 W , Вт/м²: 1 — 10^5 , 2 — $5 \cdot 10^4$, 3 — $4 \cdot 10^4$

деляется из соотношения

$$I = 4\pi \left[\left(c_1 + \frac{c_1 - c_2}{r_2 - r_1} \right) r_2 \frac{r_2^3 - r_1^3}{3} - \frac{c_1 - c_2}{r_2 - r_1} r_2 r_1 \frac{r_2^2 - r_1^2}{2} \right]. \quad (13)$$

Скорость тепловыделения от образования твердофазного продукта Ni_2Al_3 в ячейке

$$\Phi_T = \begin{cases} 0, & T < T_z, \\ Q \rho_{Ni} \frac{dI}{dt}, & T > \bar{T}_z, \end{cases} \quad (14)$$

где Q — тепловой эффект реакции образования продукта.

Скорость тепловыделения от растворения твердой фазы в жидкой определим в предположении неограниченности объема растворителя [8]:

$$\Phi_1 = \begin{cases} 0, & T < T_e, \\ Q_1 \rho_{Ni} c_3 r_2^2 \left(\frac{D_1(T)}{r_2} + \frac{dr_2}{dt} \right), & \bar{T} > \bar{T}_e, \end{cases} \quad (15)$$

где Q_1 — тепловой эффект растворения твердофазного продукта реакции взаимодействия в жидкой фазе.

Скорость плавления легкоплавкого компонента (Al) согласно теории фазовых превращений [9] запишется в виде

$$\frac{dV_{Al}}{dt} = \begin{cases} 0, & T < T_{Al}, \\ V_{Al}^* (T - T_{Al}) c_{pAl} t_p^{-1} L_{Al}^{-1} Bi, & T > T_{Al}, \end{cases} \quad (16)$$

где T_{Al} — температура плавления алюминия, V_{Al} — объем расплавившегося алюминия; V_{Al}^* — объем алюминия к моменту достижения системой температуры T_{Al} ; c_{pAl} — теплоемкость алюминия; t_p — время температурной релаксации; L_{Al} — удельная теплота плавления алюминия, $Bi = \alpha r_0 / \lambda$; $r_0 = (R_e^3 - V_{Al}^* 3 / (4\pi))^{1/3}$, λ — теплопроводность алюминия.

Скорость тепловыделения в ячейке Φ_+ от образования и растворения твердой фазы

$$\Phi_+ = \Phi_T + \Phi_1. \quad (17)$$

Скорость теплопоглощения при плавлении алюминия

$$\Phi_- = -L_{Al} \rho_{Al} \frac{dV_{Al}}{dt}. \quad (18)$$

Фаза	U , Дж/моль	K , c^{-1}	E , Дж/моль	D_0 , m^2/c	Q , Дж/кг	c_1	c_2	c_3
Ni_2Al_3	55000	4,9	100000	10^{-8}	$1,9 \cdot 10^6$	0,56	0,5	0,05
Расплав алюминия с никелем	—	—	48240	10^{-6}	$1,3 \cdot 10^6$	—	—	—

Примечание. Приведенные в таблице значения взяты из [6, 11].

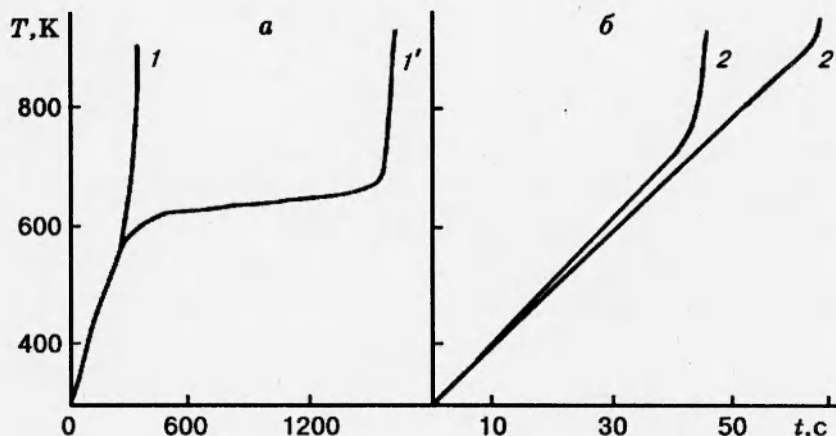


Рис. 4. Термограммы стадии воспламенения порошковой никель-алюминиевой системы в режиме ее непрерывного нагрева внешним источником мощностью $3 \cdot 10^4$ (а) и $3 \cdot 10^5$ Вт/м² (б), построенные с учетом (1', 2') и без учета (1, 2) процесса зародышеобразования

В этом случае суммарная скорость теплоточка

$$\Phi = \Phi_+ + \Phi_- \tag{19}$$

Расчеты уравнений (1)–(19) проводились по схеме Эйлера. Для решения поставленной задачи использовались следующие данные: [10] — $V = 5 \cdot 10^{-6}$ м³, $S = 7,8 \cdot 10^{-2}$ м², $S_s = 1,1 \cdot 10^{-2}$ м², $P = 0,2$, $T_0 = 300$ К, $\alpha = 10$ Вт/(м² · К), $c_V = 2816485$ Дж/(м³ · К); [6, 10] — $\mu_{Ni} = 58,7$, $\nu_{Ni} = 3$, $\rho_{Ni} = 8800$ кг/м³, $\mu_{Al} = 27$, $\nu_{Al} = 1$, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, $c_{pAl} = 900$ Дж/(кг · К), $L_{Al} = 0,37 \cdot 10^{-7}$ Дж/кг, $a_{Al} = 3,7 \cdot 10^{-6}$ м/с, $\lambda_{Al} = 94$ Вт/(м² · К) и данные таблицы.

На рис. 3 приведены зависимости относительной величины зародыша φ при различных значениях W . При увеличении мощности источника с $4 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ Вт/м² скорость роста зародышей увеличивается в 3 раза, время роста зародышей до критического размера уменьшается в 4 раза. Таким образом, чем больше W (чем выше скорость разогрева исходной порошковой системы), тем меньше период зародышеобразования, тем меньше его влияние на температуру и время воспламенения порошковой системы в условиях ее непрерывного нагрева.

На рис. 4 приведены зависимости температуры от времени на начальной стадии высокотемпературного синтеза интерметаллида Ni_3Al при непрерывном нагреве внешним

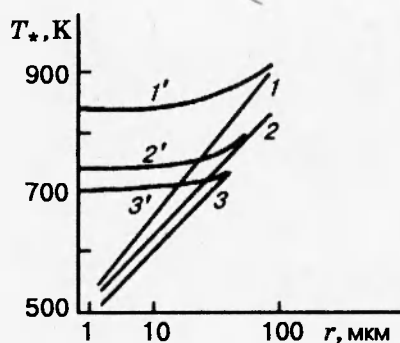


Рис. 5

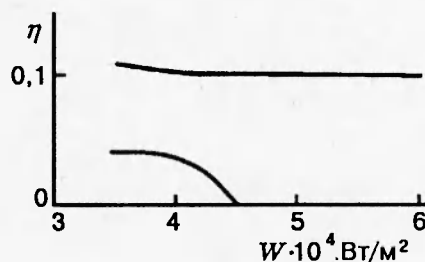


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости температуры воспламенения порошковой заготовки от размера частиц никеля без учета (1-3) и с учетом (1'-3') процесса зародышеобразования. W , Вт/м²: 1, 1' — $4 \cdot 10^4$, 2, 2' — $3 \cdot 10^4$, 3, 3' — $2,5 \cdot 10^4$

Рис. 6. Зависимости доли прореагировавшего никеля и алюминия от мощности источника нагрева к моменту достижения порошковой системой температуры плавления эвтектики без учета (1) и с учетом процесса зародышеобразования (2)

источником энергии. Влияние процесса зародышеобразования на температуру и время воспламенения порошковой системы тем больше заметно, чем меньше мощность источника ее нагрева. При $W = 3 \cdot 10^4$ Вт/м² влияние процесса зародышеобразования выражается в повышении температуры воспламенения на 150 К и увеличении времени зажигания в 7 раз. Повышение мощности источника нагрева до $3 \cdot 10^5$ Вт/м² значительно снижает зависимость температуры и времени воспламенения порошковой системы от процесса зародышеобразования интерметаллического соединения. Последнее означает, что предпочтительнее режимы синтеза с повышенными скоростями разогрева порошковых заготовок.

На рис. 5 представлены зависимости температуры воспламенения порошковой заготовки T_* от радиуса частиц никеля. Без учета процесса зародышеобразования увеличение размера частиц никеля влечет за собой значительное повышение T_* . При этом рост W также повышает значение T_* . Учет процесса зародышеобразования приводит к существенному изменению зависимости $T_*(r)$: на начальном этапе увеличения размера частиц никеля температура зажигания остается без изменения, а затем также начинает повышаться. С увеличением W значение T_* также повышается. Столь существенное изменение зависимости $T_*(r)$ обусловлено, по всей видимости, тем, что при дисперсности никелевой компоненты выше 50 мкм величина T_* всегда ниже температуры воспламенения системы при учете в математической модели периода зародышеобразования. Последняя же не зависит от дисперсности Ni. При $r \leq 50$ мкм процессы зародышеобразования перестают играть определяющую роль в воспламенении порошковой системы и зависимость $T_*(r)$ приобретает обычный вид.

Учет процесса зародышеобразования принципиальным образом влияет на расчетную зависимость интенсивности процесса образования промежуточных продуктов взаимодействия исходных компонентов на стадии нагрева порошковой системы вплоть до температуры воспламенения (рис. 6). Без учета зародышеобразования продукт взаимодействия

компонентов образуется при любых скоростях разогрева исходной порошковой системы (наблюдается только незначительное снижение скорости образования продукта взаимодействия при увеличении W). Учет процесса зародышеобразования ведет к тому, что при определенных значениях W на стадии прогрева порошковой системы продукт взаимодействия не успевает образоваться. Последнее весьма актуально при оптимизации технологических режимов синтеза. Для достижения заданного фазового состава конечного продукта целесообразно с повышенной скоростью прогреть исходную порошковую систему.

Подведем итоги проведенного исследования. Учет в математической модели высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni_3Al в порошковой смеси чистых элементов при ее непрерывном нагреве внешним источником процессов зародышеобразования интерметаллической фазы на поверхностях раздела взаимодействующих элементов приводит к значительному изменению температурно-временных характеристик процесса синтеза интерметаллида на стадии воспламенения исходной порошковой смеси.

1. Повышение мощности внешнего источника нагрева увеличивает скорость роста зародыша интерметаллической фазы. При этом уменьшается влияние зародышеобразования на температуру и время воспламенения порошковой смеси чистых элементов.

2. При дисперсности никелевой компоненты до 50 мкм процесс зародышеобразования подавляет зависимость температуры и времени воспламенения порошковой смеси от дисперсности никелевой компоненты. При дисперсности никелевой компоненты менее 50 мкм зародышеобразование не влияет на воспламенение и зависимость температуры воспламенения от дисперсности никелевой компоненты приобретает обычный вид.

3. На стадии воспламенения исходной порошковой смеси чистых элементов при определенных значениях мощности источника нагрева не происходит образования интерметаллического соединения, что предопределяет целесообразность повышенных скоростей нагрева исходной порошковой системы при синтезе интерметаллического соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
2. Найбороденко Ю. С., Итин В. И., Белозеров Б. П., Ушаков В. П. Природа фаз и кинетика реакционной диффузии в смеси порошков никеля и алюминия // Изв. вузов. Физика. 1973. № 11. С. 34–40.
3. Физическое металловедение. М.: Мир, 1968. Вып. 2.
4. Алдушин А. П., Максимов Ю. М., Некрасов Е. А. Влияние тепловыделения на кинетику роста слоя продукта при реакционной диффузии // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 2. С. 121–125.
5. Некрасов Е. А., Смоляков В. К., Максимов Ю. М. Математическая модель горения системы титан–углерод // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 39–46.
6. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1977.
7. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 3. С. 67–74.

8. **Любов Б. Я., Шевелев В. Е.** Аналитический расчет кинетики диффузионного растворения сферического выделения иной фазы // Физика металлов и металловедение. 1973. Т. 35, № 2. С. 330.
9. **Любов Б. Я.** Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Metallurgy, 1969.
10. **Смитлз К. Дж.** Металлы. Справочник. М.: Metallurgy, 1980.
11. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск, 1989.

Поступила в редакцию 31/VI 1995 г.
