

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА
АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ Ni_3Al
В РЕЖИМЕ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА
ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ЧИСТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

УДК 536.46;539.219.3

О. В. Лапшин, В. Е. Овчаренко

**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634048 Томск**

В рамках модельных представлений о структуре порошковой смеси алюминия с никелем построена математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni_3Al в режиме теплового взрыва в соответствии с равновесной диаграммой состояния системы алюминий — никель и на основе уравнений диффузионной кинетики образования интерметаллических соединений на границе раздела компонентов в условиях непрерывного нагрева системы внешним источником энергии. Проведены численные расчеты основных характеристик процесса теплового взрыва в системе алюминий — никель в зависимости от дисперсности никелевой компоненты исходной порошковой смеси стехиометрического состава.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в режиме теплового взрыва порошковых смесей чистых элементов с одновременным компактированием продукта реакции во многих отношениях перспективнее для получения композиционных материалов на основе жаростойких интерметаллических соединений. Такое техническое решение обеспечивает равномерное распределение легирующих и инертных (связующих или армирующих) компонентов в объеме конечного продукта, получение материалов с заданными фазовым составом и структурой.

Высокие скорости экзотермической реакции образования интерметаллических соединений в режиме теплового взрыва порошковых систем создают значительные трудности в контроле и управлении процессом синтеза, в прогнозировании и достижении на практике необходимого фазового состава и заданного уровня физико-механических свойств конечного продукта.

Цель настоящей работы — разработка математической модели высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni_3Al для компьютерного моделирования и численных расчетов основных закономерностей процессов синтеза интерметаллида в порошковых смесях никеля с алюминием в условиях непрерывного нагрева порошковой смеси внешним источником энергии.

Исходную смесь порошков никеля и алюминия моделировали совокупностью элементарных сферических ячеек. Величина элементарной ячейки порошковой системы определяется дисперсностью никеля, стехиометрией состава и пористостью образца. Радиус

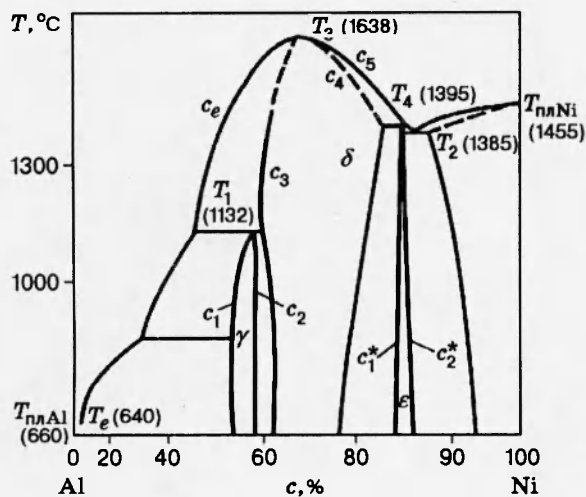


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ni-Al (γ -фаза — Ni_2Al_3 , δ -фаза — NiAl , ε -фаза — Ni_3Al) [1]

ячейки R_e связан с радиусом частицы тугоплавкого компонента r_{Ni} соотношением

$$R_e^3 = r_{\text{Ni}}^3 \left(1 + \frac{\mu_{\text{Al}} \nu_{\text{Al}} \rho_{\text{Ni}}}{\mu_{\text{Ni}} \nu_{\text{Ni}} \rho_{\text{Al}}} \right) (1 - h)^{-1}, \quad (1)$$

где $\mu_{\text{Ni}}, \mu_{\text{Al}}$ — атомные массы; $\nu_{\text{Ni}}, \nu_{\text{Al}}$ — стехиометрические коэффициенты; $\rho_{\text{Ni}}, \rho_{\text{Al}}$ — плотности; h — пористость смеси.

Число элементарных ячеек в единице объема

$$N = \frac{1}{4/3\pi R_e^3}.$$

В соответствии с равновесной диаграммой состояния системы алюминий — никель [1] (рис. 1.) на начальной стадии нагрева порошковой прессовки при температурах ниже температуры плавления легкоплавкой эвтектики T_e (рис. 2,а) на поверхностях контакта разнородных частиц происходит зарождение и диффузионный рост интерметаллида Ni_2Al_3 (γ -фазы) [2]. При нагреве прессовки до температуры образования эвтектики и выше начинается растворение интерметаллида Ni_2Al_3 в расплаве (1), продукт реакции взаимодействия на этой стадии состоит из фаз γ и δ (см. рис. 2,б) [3]. При достижении порошковой смесью температуры T_1 начинается плавление интерметаллида Ni_2Al_3 (см. рис. 2,в). При более высоких температурах продукт взаимодействия состоит только из фазы NiAl (см. рис. 2,г). Когда температура образца достигает температуры плавления высокотемпературной эвтектики T_2 начинается образование эвтектического расплава (1) на поверхностях раздела компонентов системы (см. рис. 2,д). На этом этапе элементарная ячейка состоит из расплавленного никелевого ядра с примесью алюминия, прослойки из интерметаллида NiAl и никель-алюминиевого расплава с внешней стороны ячейки (рис. 2,е). При нагреве смеси до температуры плавления фазы NiAl (T_3) уменьшается интенсивность реакции синтеза и снижается температура разогрева системы. В процессе охлаждения системы из расплава первоначально кристаллизуется интерметаллид NiAl (см. рис. 2,ж). Когда остывающая система достигает температуры плавления Ni_3Al (T_4), на межфазной границе Ni-NiAl происходит диффузионное образование интерметаллического соединения Ni_3Al (ε -фазы) [4] (рис. 2,з).

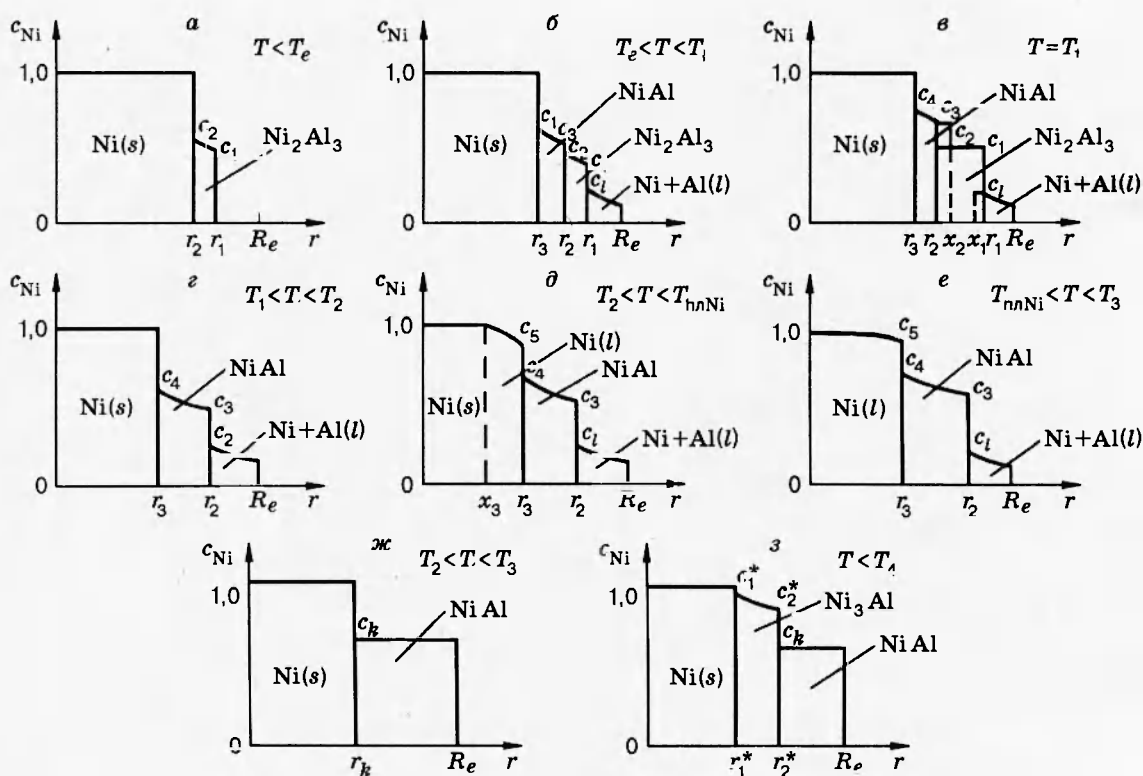


Рис. 2. Схема распределения никеля, алюминия и промежуточных фаз в элементарной ячейке

Уравнение теплового баланса для порошковой системы нагреваемой внешним источником тепла мощностью W имеет вид

$$c_V V \frac{dT}{dt} = NV\Phi_+ - NV\Phi_- + WS - \alpha S(T - T_0) - \sigma S(T^4 - T_0^4), \quad (2)$$

$$T = T_0 \quad \text{при} \quad t = 0,$$

где c_V — объемная теплоемкость системы, V — объем образца, S — площадь свободной поверхности образца, α — коэффициент теплообмена образца с окружающей средой, σ — коэффициент излучения образца в окружающую среду, t — время, T — температура, T_0 — начальная температура, Φ_+ , Φ_- — скорости тепловыделения и теплопоглощения элементарной ячейкой соответственно.

Определим функции Φ_+ и Φ_- , обусловленные протекающими в порошковой системе процессами роста, растворения и плавления твердых фаз [4–6]. Функция Φ_+ определяется скоростью образования промежуточных и конечных продуктов реакции, а Φ_- — скоростью плавления фаз в системе. Величина Φ_+ складывается из скорости тепловыделения Φ_l при растворении твердых фаз в жидких фазах и из суммарной скорости тепловыделения от образования твердых фаз Φ_s , при нагреве исходной порошковой системы до температуры

T_3 , записанной в виде

$$\Phi_s = \begin{cases} Q_\gamma \rho_{Ni} (dI/dt^\gamma), & T < T_e, \\ Q_\gamma \rho_{Ni} (dI/dt^\gamma) + Q_\delta \rho_{Ni} (dI_\delta/dt), & T_e < T < T_1, \\ Q_\delta \rho_{Ni} (dI/dt^\delta), & T_1 < T < T_3, \end{cases} \quad (3)$$

где Q_j — тепловой эффект реакции образования фазы j в пересчете на единицу массы никеля; I_j — количество никеля в фазе j ; $j \equiv \gamma$ (Ni_2Al_3), δ ($NiAl$).

Скорость тепловыделения от растворения твердой фазы в жидкой

$$\Phi_l = -4\pi r_1^2 \left(c_l \frac{dr}{dt} + D_l(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1+0} \right) Q_l \rho_{Ni}, \quad (4)$$

где Q_l — тепловой эффект реакции от растворения твердой фазы в жидкой; $D_l(T) = D_{0l} \exp(-E_l/(RT))$ — коэффициент диффузии никеля в жидкой фазе; D_{0l} — предэкспоненциальный множитель; E_l — энергия активации растворения никеля в жидкой фазе; r — пространственная координата по ячейке; c — относительная массовая концентрация никеля в ячейке.

Система уравнений движения границ фаз с координатами r_1 , r_2 , r_3 в элементарной ячейке (см. рис. 2) на стадии теплового взрыва запишется в виде

$$\begin{aligned} -c_2 \frac{dr_1}{dt} &= D_\gamma(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1-0}, & T < T_e, \\ (c_1 - c_2) \frac{dr_1}{dt} &= D_l(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1+0} - D_\gamma(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1-0}, & T_e < T < T_1, \\ (c_1 - c_2) \frac{dr_1}{dt} &\equiv D_l(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1+0} - D_\delta(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_1-0}, & T_1 < T < T_3, \\ (1 - c_2) \frac{dr_2}{dt} &= D_\gamma(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_2+0}, & T < T_e, \\ (c_3 - c_2) \frac{dr_2}{dt} &= D_\gamma(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_2+0} - D_\delta(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_2-0}, & T_e < T < T_1, \\ (1 - c_4) \frac{dr_3}{dt} &= D_\delta(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_3+0}, & T_1 < T < T_2, \\ (c_5 - c_4) \frac{dr_3}{dt} &= D_\delta(T) \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r_3+0}, & T_2 < T < T_3, \end{aligned} \quad (5)$$

где $D_j(T) = D_{0j} \exp(-E_j/(RT))$ — коэффициент диффузии никеля в фазе j , D_{0j} — предэкспоненциальный множитель, E_j — энергия активации образования фазы j .

Уравнение диффузии никеля в j -й фазе для сферического случая запишется в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_j(T) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (6)$$

со следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} j = l: & \quad c(r_1) = c_l, \quad \frac{\partial c}{\partial r}(R_e) = 0, \quad T_e < T < T_3; \\ j = \gamma: & \quad c(r_1) = c_1, \quad c(r_2) = c_2, \quad T < T_1; \\ j = \delta: & \quad c(r_2) = c_3, \quad c(r_3) = c_4, \quad T_e < T < T_3; \end{aligned}$$

$$j = \text{Ni}: \quad c(r_3) = c_5, \quad T_2 < T < T_3.$$

Количество никеля, связанного в j -й фазе,

$$I_j = 4\pi \int_{r_n}^{r_m} c(r)r^2 dr, \quad (7)$$

где r_n , r_m — границы области гомогенности фазы j ; $n = 1$, $m = 2$ при $j \equiv \gamma$, а $n = 2$, $m = 3$ при $j \equiv \delta$.

Скорость теплопоглощения Φ_- запишем через скорость плавления j -й фазы:

$$\Phi_- = L_j \rho_j \frac{dV_j}{dt}, \quad (8)$$

где L_j , ρ_j — удельная теплота плавления и плотность j -й фазы, V_j — объем расплавленной j -й фазы, определяемый следующим образом:

$$V_\gamma = \frac{4}{3} \pi ((x_1^{*3} - x_1^3) + (x_2^{*3} - x_2^3)), \quad j \equiv \gamma, \quad V_{\text{Ni}} = \frac{4}{3} \pi (x_3^* - x_3), \quad j \equiv \text{Ni}, \quad (9)$$

где x_1 , x_2 , x_3 — координаты границ плавления фаз Ni_2Al_3 и Ni ; индексом * обозначены начальные значения.

Уравнение кинетики плавления фазы j для сферической ячейки запишется в виде [7, 8]

$$\frac{dZ_j}{dt} = \frac{c_{pj}(T - T_y)a_j}{L_j d_j (1 - Z_j d_j R_2^{-1}) Z_j}, \quad (10)$$

где c_{pj} , a_j , Z_j — соответственно удельная теплоемкость, температуропроводность, глубина плавления фазы j .

Имеем

$$j \equiv \gamma: \quad y = 1, \quad d_j = x_1^* - x_2^*, \quad Z_j = (x - x_2)/d_j;$$

$$\gamma \equiv \text{Ni}: \quad y = 2, \quad d_j = x_3^*, \quad Z_j = x_3/d_j.$$

Для определения координат зоны плавления фазы γ к уравнению (10) необходимо добавить уравнение сохранения суммарного количества массы расплавленной и твердой γ -фаз:

$$c_1(x_1^{*3} - x_2^{*3}) - c_1(x_1^3 - x_2^3) = c_l(x_1^{*3} - x_1^3) + c_3(x_2^3 - x_2^{*3}). \quad (11)$$

При образовании фазы Ni_3Al

$$\Phi_+ = Q_\epsilon \rho_{\text{Ni}} \frac{dI_\epsilon}{dt}, \quad T < T_4, \quad (12)$$

где \bar{Q}_ϵ — тепловой эффект реакции в пересчете на единицу массы никеля; I_ϵ — количество никеля в фазе Ni_3Al .

Для нахождения величины I_ϵ определим координаты r_1^* и r_2^* границ раздела фазы Ni_3Al (см. рис. 2,з):

$$(1 - c_1^*) \frac{dr_1}{dt} = D_\epsilon(T) \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r_1^*-0}, \quad (c_2^* - c_k) \frac{dr_2}{dt} = -D_\epsilon(T) \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r_2^*-0}, \quad (13)$$

где c_1^* , c_2^* — концентрации никеля на границах r_1^* и r_2^* соответственно; c_k — концентрация никеля в продукте NiAl ; $D_\epsilon(T) = D_{0\epsilon} \exp(-E_\epsilon/(RT))$ — коэффициент диффузии никеля в

Таблица 1

Элемент, фаза	μ	ν	ρ , кг/м ³	c , Дж/(кг · К)	L , Дж/кг	a , м/с
Ni	58,7	3	8800	462	$0,68 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Al	27	1	2700	900	$0,37 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
Ni ₂ Al ₃	—	—	—	500	$0,30 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Фаза	E , Дж/моль	D_0 , м ² /с	Q , Дж/кг
Ni ₂ Al ₃	100000	10^{-8}	$1,9 \cdot 10^6$
NiAl	100000	10^{-7}	$9,7 \cdot 10^6$
Ni ₃ Al	100000	10^{-7}	$2,4 \cdot 10^6$
Расплав алюминия с никелем	48240	10^{-5}	$1,3 \cdot 10^6$

фазе Ni₃Al; $D_{0\epsilon}$ — предэкспоненциальный множитель; E_ϵ — энергия активации образования фазы Ni₃Al.

Концентрационный профиль никеля в элементарной сферической ячейке в процессе образования интерметаллического соединения вычислим из уравнения диффузии никеля в фазе Ni₃Al:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_\epsilon(T) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (14)$$

с граничными условиями $c(r_1^*) = c_1^*$, $c(r_2^*) = c_2^*$.

Таким образом,

$$I_\epsilon = 4\pi \int_{r_2^*}^{r_1^*} r^2 c(r) dr. \quad (15)$$

Зависимости (1)–(15) позволяют провести количественные расчеты термограммы теплового взрыва и фазового состава промежуточного и конечного продуктов реакции синтеза алюминида никеля Ni₃Al в режиме теплового взрыва порошковой системы никель — алюминий.

Разностные уравнения получены с использованием формулы Грина:

$$\iint \left(\frac{\partial c}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial r} \left(D(T) \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right) dr dt = \oint \left(cdr + D(T) \frac{\partial c}{\partial r} - dt \right).$$

Для решения поставленной задачи применена неявная итерационная схема второго порядка точности с переменным пространственным шагом интегрирования [9]. Используются следующие исходные данные [10]: $V = 5 \cdot 10^{-5}$ м³, $S = 1,1 \cdot 10^{-2}$ м², $h = 0,2$, $T_0 = 300$ К, $\alpha = 10$ Вт/(м² · К⁴), $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-7}$ Вт/(м² · К⁴), а также данные, приведенные в табл. 1 [1, 10] и табл. 2 [1, 11]. Количественная оценка критических условий инициирования теплового взрыва в порошковой системе позволяет определить минимальное значение мощности внешнего источника нагрева, необходимое для теплового взрыва в порошковой системе. Если считать состояние внешней среды неизменным, то задача сводится к расчету критической мощности источника нагрева в зависимости от дисперсности порошковой системы.

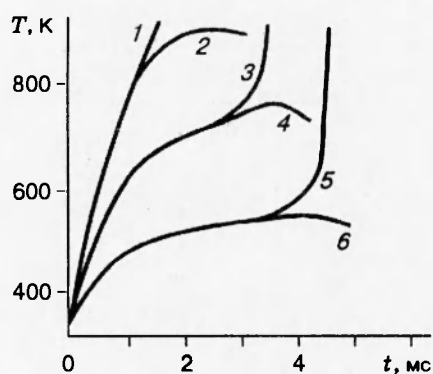


Рис. 3

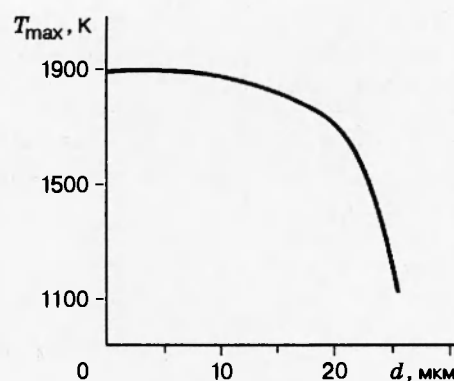


Рис. 4

Рис. 3. Расчетные термограммы теплового взрыва в порошковой системе $3\text{Ni}+\text{Al}$ при околокритических мощностях внешнего источника нагрева:

d_{Ni} , мкм: 1, 2 — 200, 3, 4 — 20, 5, 6 — 2; W , Вт/м²: 1 — 33500, 2 — 33000, 3 — 21000, 4 — 20000, 5 — 13500, 6 — 12500

Рис. 4. Зависимость максимальной температуры теплового взрыва от исходной дисперсности никеля

рошковой системы. На рис. 3 представлены расчетные термограммы начальной стадии синтеза интерметаллида Ni_3Al в зависимости от мощности внешнего источника при различной дисперсности никелевых частиц и постоянной пористости ($h = 0,2$) порошковой прессовки. Уменьшение или увеличение мощности источника нагрева по сравнению с ее критическим значением кардинально меняет характер процесса синтеза интерметаллида: медленно затухающая реакция образования интерметаллида в диффузионном режиме сменяется быстрой реакцией синтеза в режиме теплового взрыва. Увеличение размера частиц никеля приводит к росту критической мощности источника нагрева и повышению температуры воспламенения порошковой системы.

На рис. 4 представлена зависимость максимальной температуры теплового взрыва от дисперсности никеля. Из графика видно, что при $d \geq 10$ мкм с уменьшением дисперсности никеля наблюдается снижение T_{max} .

На рис. 5 приведена полная термограмма теплового взрыва при наиболее эффективной для синтеза интерметаллида Ni_3Al дисперсности никелевых частиц ($d = 2$ мкм). На термограмме четко просматриваются все три стадии теплового взрыва.

Расчет содержания различных фаз (Ni , NiAl и Ni_3Al) в конечном продукте теплового взрыва в зависимости от дисперсности никелевой компоненты в исходной порошковой смеси показывает, что при $d > 10$ мкм создаются условия получения монофазного интерметаллида заданной стехиометрии (рис. 6).

Полученные данные о теплофизических параметрах процесса теплового взрыва порошковой системы никель — алюминий позволили конкретизировать требования к порошковым никелю и алюминию, к технологическим параметрам процесса синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва под давлением.

На основании вышеизложенного сделаем ряд выводов.

В условиях непрерывного нагрева внешним источником энергии интерметаллидообразующей порошковой системы чистых элементов существуют критические значения мощ-

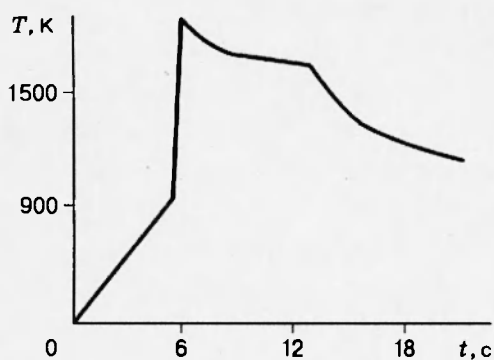


Рис. 5

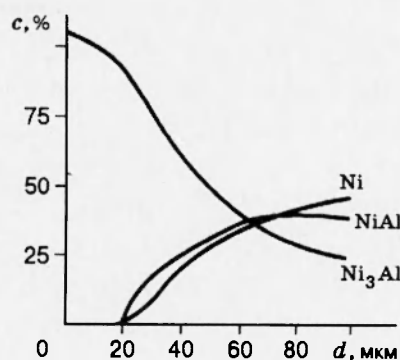


Рис. 6

Рис. 5. Общий вид термограммы синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой системы $3\text{Ni}+\text{Al}$

Рис. 6. Зависимости содержания Ni , NiAl и Ni_3Al в конечном продукте теплового взрыва порошковой системы $3\text{Ni}+\text{Al}$ от исходной дисперсности частиц никеля

ности внешнего источника энергии: при докритических значениях образование интерметаллического соединения происходит в режиме диффузионной кинетики, при мощности внешнего источника энергии, большей критической, образование интерметаллида происходит в режиме кинетики химической реакции.

В порошковой системе алюминий — никель определяющее влияние на термограмму теплового взрыва и фазовый состав конечного продукта оказывает дисперсность тугоплавкого компонента — никеля. С увеличением дисперсности повышается максимальная температура разогрева системы, при дисперсности частиц никеля > 10 мкм создаются условия получения монофазного интерметаллида заданной стехиометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1977.
2. Гаспорян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков никеля и алюминия // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 3. С. 67–74.
3. Корчагин М. А., Александров В. В. Фазовый состав промежуточных продуктов взаимодействия никеля с алюминием // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 14. С. 104–118.
4. 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.
5. Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М. Моделирование безгазового горения с фазовыми превращениями // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 2. С. 63–73.
6. Зайт В. Диффузия в металлах / Под ред. Б. И. Болтакса. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

7. Любов Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Metallurgy, 1969.
8. Некрасов Е. А., Тимохин А. М., Пак А. Т. К теории безгазового горения с фазовыми превращениями // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 5. С. 79–85.
9. Добровольский И. П., Карташкин Б. А. Расчет процесса растворения твердых тел в жидких // Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. М.: Наука, 1974. С. 46–48.
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 16/II 1995 г.
