

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМЕ Ni–Al

И.В. Садовая, В.В. Шаповалов, Ю.А. Алехов, В.В. Афанасьев

НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк

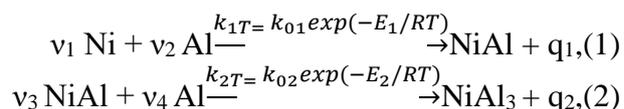
Разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать поведение системы Ni–Al в режиме динамического нагрева с учетом комплексного влияния на процесс теплофизических, кинетических, термодинамических параметров, а также соотношения компонентов, и выбирать направления синтеза интерметаллидов Ni–Al.

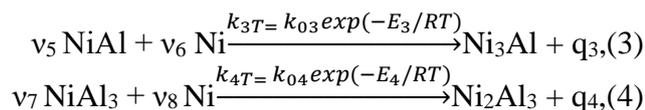
Ключевые слова: интерметаллиды, синтез, математическая модель.

Многие интерметаллиды, в частности алюминид никеля, являются ценными конструкционными материалами вследствие высокой термической и химической устойчивости [1–5]. В [6] на основе анализа значительного количества экспериментальных данных, в том числе диаграммы состояния, сделан вывод, что в системе Ni–Al образуется четыре соединения: NiAl₃ (β-фаза), Ni₂Al₃ (γ-фаза), NiAl (δ-фаза) и Ni₃Al (ε-фаза). Рядом исследований, в том числе методом динамической рентгенографии [7], установлен сложный механизм формирования фаз в системе Ni–Al. Анализ опубликованных результатов показывает, что характер взаимодействия компонентов различен и зависит от условий эксперимента [6]. В значительной степени объяснить разнородные результаты экспериментальных исследований может математическая модель процесса. Вместе с тем, математическая модель процесса образования интерметаллидов Ni_xAl_y, позволяющая анализировать численным экспериментом взаимодействие в системе Ni–Al, не предложена.

Цель работы состояла в разработке математической модели образования алюминидов никеля в режиме динамического нагрева, которая учитывает основные термодинамические, кинетические, теплофизические и геометрические факторы как системы Ni–Al, так и условий проведения эксперимента.

В основу математической модели, описывающей процессы неизотермического взаимодействия между Ni и Al, положено образование известных интерметаллидов типа Ni_xAl_y:





где $v_1 = M_{\text{Ni}}/M_{\text{NiAl}}, v_2 = M_{\text{Al}}/M_{\text{NiAl}}, v_3 = M_{\text{NiAl}}/M_{\text{NiAl}_3},$
 $v_4 = 2M_{\text{Al}}/M_{\text{NiAl}_3}, v_5 = M_{\text{NiAl}}/M_{\text{Ni}_3\text{Al}}, v_6 = 2M_{\text{Ni}}/M_{\text{Ni}_3\text{Al}},$
 $v_7 = M_{\text{NiAl}_3}/M_{\text{Ni}}, v_8 = M_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}/M_{\text{Ni}},$

q_i – удельные тепловые эффекты реакций, отнесенные к единице массы реагирующего или образующегося вещества.

Использование массовых (долевых) коэффициентов v_i вместо мольных стехиометрических коэффициентов позволяет приблизить состав системы к экспериментально реализуемому и, что более существенно, осуществить расчет материального баланса для его соблюдения между реагирующими веществами и элементами в процессе численного эксперимента.

В первом приближении можно считать, что скорость реакции пропорциональна произведению массовых долей компонентов. Для схемы (1–4) система уравнений неизотермической кинетики будет иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} \text{для NiAl: } \frac{dm_{\text{NiAl}}}{d\tau} &= k_{1T} \cdot m_{\text{Al}} \frac{(m_{\text{Ni}})}{D_{\text{Ni}}} - k_{2T} \cdot m_{\text{NiAl}} \cdot m_{\text{Al}} \cdot v_3 - \\ &\quad - k_{3T} \cdot m_{\text{NiAl}} \cdot m_{\text{Ni}} \cdot v_5, \\ \text{для Al: } \frac{dm_{\text{Al}}}{d\tau} &= -k_{1T} \cdot m_{\text{Al}} \frac{(m_{\text{Ni}})}{D_{\text{Ni}}} \cdot v_2 - k_{3T} \cdot m_{\text{Ni}} \cdot m_{\text{NiAl}} \cdot v_4, \\ \text{для Ni: } \frac{dm_{\text{Ni}}}{d\tau} &= -k_{1T} \cdot m_{\text{Al}} \frac{(m_{\text{Ni}})}{D_{\text{Ni}}} \cdot v_1 - k_{3T} \cdot \frac{(m_{\text{Ni}})}{D_{\text{Ni}}} \cdot m_{\text{NiAl}} \cdot v_6 - \\ &\quad - k_{4T} \cdot \frac{(m_{\text{Ni}})}{D_{\text{Ni}}} \cdot m_{\text{NiAl}_3} v_8, \\ \text{для NiAl}_3: \frac{dm_{\text{NiAl}_3}}{d\tau} &= k_{2T} \cdot m_{\text{Al}} \cdot m_{\text{NiAl}} - k_{4T} \cdot \frac{(m_{\text{Ni}})}{D_{\text{Ni}}} \cdot m_{\text{NiAl}_3} \cdot v_7, \\ \text{для Ni}_3\text{Al: } \frac{dm_{\text{Ni}_3\text{Al}}}{d\tau} &= k_{3T} \cdot \frac{(m_{\text{Ni}})}{D_{\text{Ni}}} \cdot m_{\text{NiAl}}, \\ \text{для Ni}_2\text{Al}_3: \frac{dm_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}}{d\tau} &= k_{4T} \cdot \frac{(m_{\text{Ni}})}{D_{\text{Ni}}} \cdot m_{\text{NiAl}_3}, \end{aligned} \right\} (5)$$

где m_i – текущие массовые доли веществ.

Использование в кинетических уравнениях вместо текущих массовых долей веществ их мольных аналогов принципиально не сказывается на получаемых закономерностях, несущественно влияя на цифровую материал.

Уравнение теплового баланса нагрева системы Ni–Al с учетом протекания реакций (1–4) будет иметь вид:

$$\frac{dT}{dt} = b + \frac{h}{c} \cdot \sum_{i=1}^4 q_i \frac{dm_i}{dt} - \frac{2}{c\rho R} [\beta(T - T_{\text{п}}) + \sigma_0 \varepsilon(T^4 - T_{\text{п}}^4)], (6)$$

где T – температура образца, К;

C – средняя теплоемкость тигля с образцом, кДж/(кг·К);

$q_i \cdot \frac{dm_i}{dt}$ – скорость тепловыделения, кДж/(кг·с);

β – коэффициент конвективного теплообмена, Вт/(м²·К);

$T_{\text{п}}$ – температура среды (печи), К;

b – скорость нагрева, К/с;

ρ – плотность образца, кг/м³;

R – радиус образца, м;

h – массовая доля тигля;

ε, σ_0 – степень черноты и постоянная Стефана-Больцмана.

Блок-схема программы для расчета системы уравнений (5) и (6) в условиях теплового взрыва или дифференциально-термического анализа представлена на рис. 1.

Результаты совместного решения системы уравнений (5) и (6) в графическом виде представлены на рис. (2–5), где по оси ординат – температура, °С, достигаемая в результате реакции в системе Ni–Al, по оси абсцисс – температура нагрева печи, °С. В поле рисунков столбец слева вверху – доли продуктов, полученных в результате реакции, слева внизу – доли компонентов исходной реакционной смеси. Столбцы справа соответствуют массовой доле никеля и алюминия в исходном составе композиции Ni–Al и продуктах реакции. Контроль над соблюдением приведенных балансов один из важных элементов отсутствия ошибок при решении математической модели.

В ходе математического моделирования меняли мольные соотношения Ni и Al в исходных продуктах: Ni:Al = 1.02:1.48 (рис. 2); Ni:Al = 1.36:0.74 (рис. 3), Ni:Al = 1.07:1 (рис. 4).

Результаты моделирования показывают, что температура продуктов реакции существенно зависит от их состава. Наиболее высокая температура реакции достигается в системах, в которых образуется максимальное количество моноалюминиды никеля (рис. 2). С уменьшением количества образующегося Ni–Al температура реакции уменьшается (рис. 3). В продуктах реакции при соотношении исходных компонентов Ni– 70% и Al – 30% по результатам расчета преобладают наиболее тугоплавкие соединения Ni–Al и Ni₃–Al (рис. 4). На рис. 5 показан результат расчета при соотношении Ni–70% и Al– 30% с добавлением 10% инертного компонента, который не участвует в реакции. Как видно, температура реакции значительно снижается за счет перехода части тепловой энергии на нагрев инертного разбавителя.

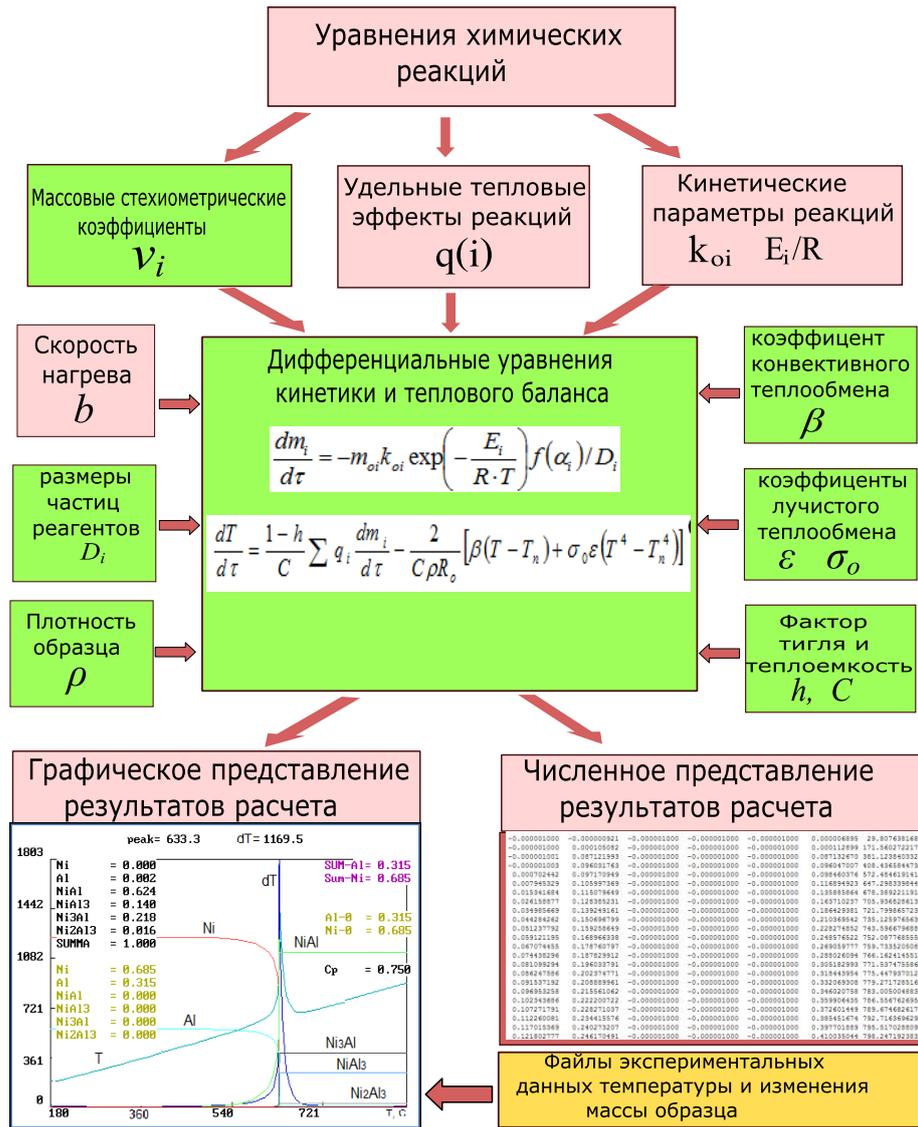


Рис. 1. Блок-схема программы расчета процесса взаимодействия в системе Ni- Al по разработанной математической модели.

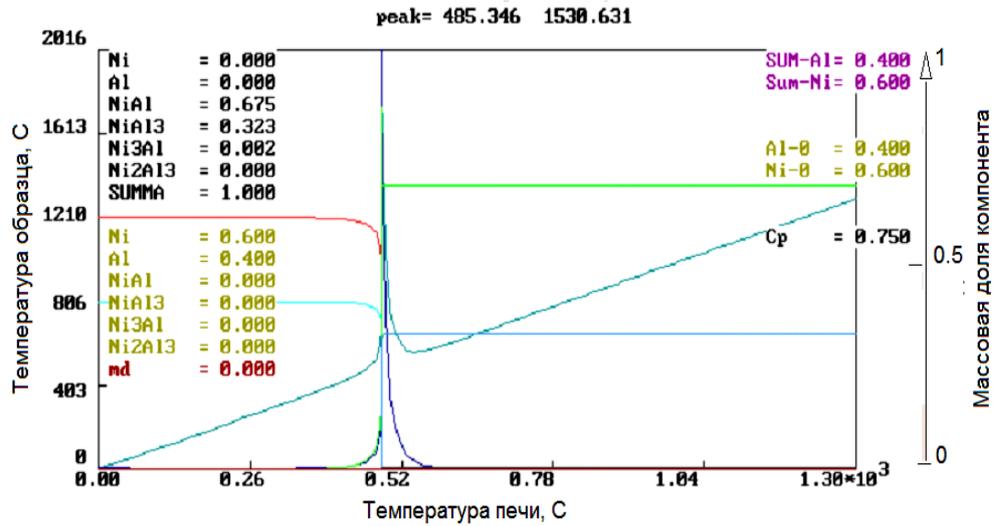


Рис. 2. Результаты расчета температуры и состава продуктов реакции между никелем и алюминием при исходном их массовом соотношении Ni:Al = 60%:40%. Мольное соотношение Ni:Al = 1.02:1.48.

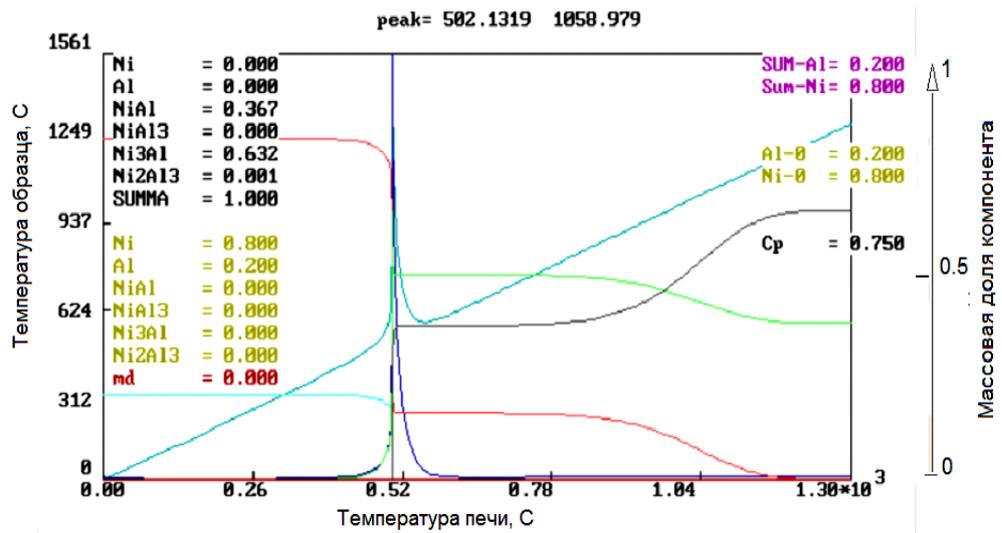


Рис. 3. Результаты расчета температуры и состава продуктов реакции между никелем и алюминием при исходном их массовом соотношении Ni:Al = 80%:20%. Мольное соотношение Ni:Al = 1.36:0.74.

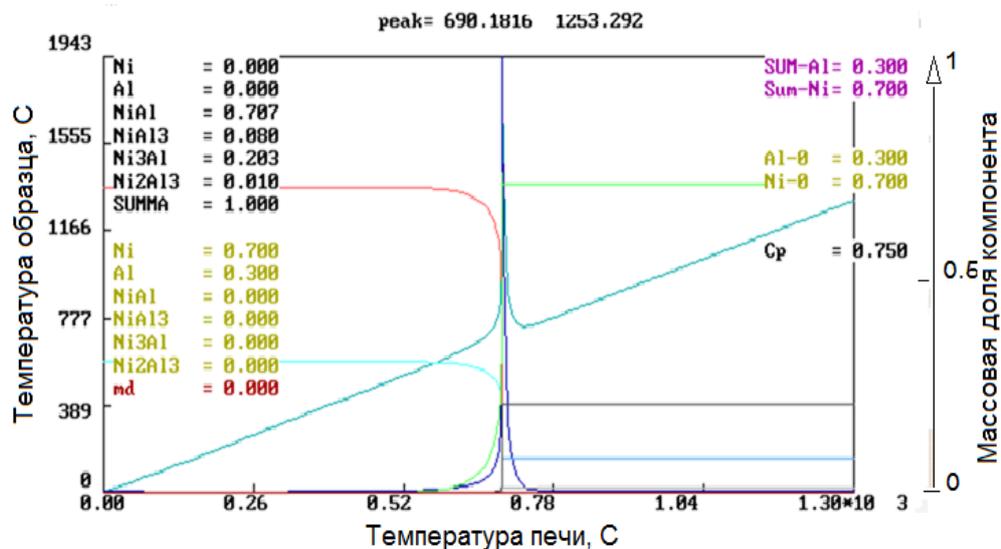


Рис. 4. Результаты расчета температуры и состава продуктов реакции между никелем и алюминием при исходном их соотношении Ni:Al = 70%:30%.
Мольное соотношение Ni:Al = 1.07:1.

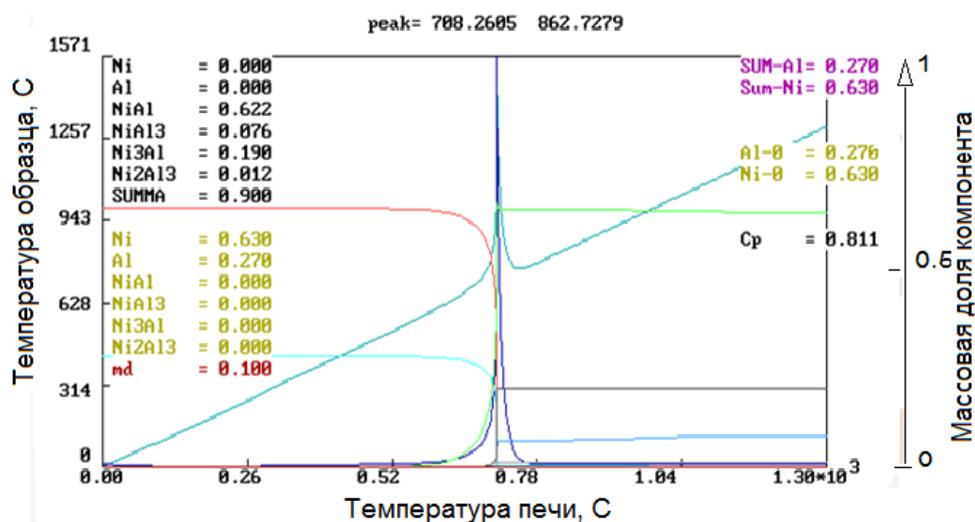


Рис. 5. Результаты расчета температуры и состава продуктов реакции между никелем и алюминием при исходном их соотношении: Ni:Al: инертный разбавитель = 63% :27% :10%. Мольное соотношение Ni:Al = 1.07:1.

Таким образом, результаты численного эксперимента показывают, что, изменяя состав исходной смеси Ni–Al, или добавляя в реакционную смесь разбавитель можно в достаточно широком диапазоне изменять температуру реакции и, соответственно, соотношение твердой и жидкой фаз в продуктах реакции. При этом в качестве разбавителя может быть использовано как инертное вещество, так и один из продуктов реакции. В последнем случае необходимо учитывать его участие в реакции, что значительно облегчается при использовании методов численного эксперимента с помощью математической модели процесса.

Предложенная математическая модель позволяет прогнозировать поведение системы Ni–Al в режиме динамического нагрева с учетом комплексного влияния на процесс теплофизических, кинетических, термодинамических параметров, а также соотношения компонентов, и выбирать направления синтеза интерметаллидов Ni–Al.

Список литературы

1. Ковтунов А.И., Мямин С.В. Интерметаллидные сплавы: электронное учебное пособие. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2018. – 77 с.
2. Полищук В.С., Еремина М.И., Алехов Ю.А., Доценко К.И., Яценко Г.С., Сагдеева Ф.Н., Волошанович И.Н., Лукьянова В.И., Уляшова В.В. // Наука та інновації. – 2011. – Т. 7, № 5. – С. 59-65.
3. Morsi. K. // Materials Science and Engineering: A. – V. 299. –2001.–P. 1-15. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01407-6.
4. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во ТГУ, 1989. – 214 с.
5. Ward-Close C.M., Mirnor R., Doorbar P.J. // Intermetallics. – 1996. – V. 4. – P. 217-229. DOI: 10.1016/0966-9795(95)00037-2.
6. Жуков А.Н., Якушев В.В., Ананьев С.Ю., Добрыгин В.В., Долгобородов А.Ю. // Физика горения и взрыва. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 72-80. DOI: 10.15372/FGV20180110.
7. Ковалев И.Д. Рентгенография процессов формирования фаз переменного состава в условиях СВС: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.17.– Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, 2014. – 127 с.

Об авторах:

САДОВАЯ Ирина Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела тугоплавких соединений и композиционных материалов ФГБОУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров, д. 17а); e-mail: sadovaya@bk.ru.

ШАПОВАЛОВ Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий отделом синтеза неорганических веществ ФГБОУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а); e-mail: wwshapovalov@gmail.com.

АЛЕХОВ Юрий Александрович – заведующий отделом тугоплавких соединений и композиционных материалов ФГБОУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а); e-mail: a112e3h4o5v6@mail.ru.

АФАНАСЬЕВ Владимир Викторович – научный сотрудник отдела тугоплавких соединений и композиционных материалов ФГБОУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а); e-mail: ferrit_dn@mail.ru.

MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS OF SYNTHESIS OF INTERMETALLIDES IN THE Ni–Al SYSTEM

I.V. Sadovaya, V.V. Shapovalov, Yu.A. Alyokhov,
V.V. Afanasyev

Research Institute "Reactivelectron", Donetsk

A mathematical model has been developed that makes it possible to predict the behavior of the Ni–Al system in the dynamic heating mode, taking into account the complex influence of thermophysical, kinetic, thermodynamic parameters on the process, as well as the ratio of components, and to choose the directions of synthesis of Ni–Al intermetallides.

Keywords: *intermetallides, synthesis, mathematical model.*

Дата поступления в редакцию: 19.04.2024.

Дата принятия в печать: 25.04.2024.