

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ni_3Al В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ЧИСТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

О. В. Лапшин, В. Е. Овчаренко, Е. Н. Боянгин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634055 Томск, ispm@ispm.tomsk.su

Представлены результаты решения обратной и прямой задач высокотемпературного синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва. Полученные данные необходимы для прогнозирования кинетики процессов высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения Ni_3Al и сплавов на его основе.

Ключевые слова: высокотемпературный синтез, интерметаллид, термограмма, инертный наполнитель, термокинетические и теплофизические постоянные.

Решение обратной задачи в математическом моделировании высокотемпературного синтеза химических соединений и материалов на их основе позволяет количественно оценить термокинетические и теплофизические константы процесса синтеза конкретного химического соединения.

В настоящей работе поставлена задача определения значений термокинетических и теплофизических параметров процесса высокотемпературного синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов путем решения обратной задачи с помощью экспериментальных термограмм синтеза.

Считаем, что высокотемпературный синтез интерметаллического соединения Ni_3Al в порошковой смеси никеля с алюминием осуществляется по следующей схеме взаимодействия никеля с алюминием [1–4]:

1) на стадии предварительного нагрева исходной порошковой смеси на поверхностях контакта частиц никеля и алюминия зарождается фаза Ni_2Al_3 ;

2) в низкотемпературной области синтеза (до температуры плавления эвтектики T_e ($T < T_e$)) происходит диффузионный рост фазы Ni_2Al_3 (γ) с выделением тепла;

3) на высокотемпературной стадии синтеза реакционная зона при $T_e < T < T_\gamma$ состоит из трех фаз: Ni_2Al_3 (γ), $NiAl$ (δ) и расплав алюминия с никелем (l), а при $T_\gamma < T < T_\delta$ — из двух фаз: $NiAl$ и расплав алюминия с никелем (T_γ , T_δ — температуры распада фаз Ni_2Al_3 и

$NiAl$ соответственно);

4) на стадии остывания системы при $T < T_e$ после завершения образования промежуточных фаз образуется фаза Ni_3Al (ε) из фазы $NiAl$ и непрореагировавшего никеля (T_e — температура распада фазы Ni_3Al).

Уравнение теплового баланса для термографирующей порошковой смеси имеет вид

$$c_v V \frac{dT}{dt} = NV\Phi - NV\Phi_l + WS - \alpha S'(T - T_0) - \beta S'(T^4 - T_0^4) \quad (1)$$

при начальном условии $T = T_0$, где c_v — объемная теплоемкость смеси, T — температура, t — время, T_0 — начальная температура, S — площадь поперечного сечения образца, S' — площадь поверхности образца, Φ — функция скорости тепловыделения, V — объем образца, W — мощность теплового потока, равномерно прогревающего образец, Φ_l — функция скорости плавления, α — коэффициент конвективной теплоотдачи, β — коэффициент излучения, определяемый как произведение постоянной Стефана — Больцмана на степень черноты излучающего тела, N — число элементарных ячеек в единице объема.

Радиус элементарной сферической ячейки [2] определяется по формуле

$$R_e^3 = r_{Ni}^3 \left(1 + \frac{\mu_{Al} \nu_{Al} \rho_{Ni}}{\mu_{Ni} \nu_{Ni} \rho_{Al}} \right) (1 - P)^{-1}, \quad (2)$$

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

Число элементарных ячеек в единице объема равно

$$N = \frac{3(1 - v_i)}{4\pi R_e^3}, \quad (3)$$

где v_i — относительная объемная доля инертного наполнителя.

Кинетический закон роста зародыша новой фазы возьмем в форме, использованной в [2]:

$$\frac{d\varphi}{dt} = K \exp\left(-\frac{U}{RT}\right), \quad (4)$$

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

Для функции Φ использованы соотношения:

$$\begin{aligned} \Phi &= 0 && \text{при } \varphi < 1; \\ \Phi &= \rho_{\text{Ni}} \sum_x Q_x \frac{dI_x}{dt} && \text{при } \varphi = 1. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь x — индекс соответствующей фазы; Q_x — тепловой эффект реакции образования фазы x в пересчете на единицу массы никеля; I_x — количество никеля, содержащегося в фазе x ; $x \equiv \gamma$ ($T < T_e$), $x \equiv \gamma, \delta, l$ ($T_e < T < T_\gamma$), $x \equiv \varepsilon, l$ ($T_\gamma < T < T_\delta$), $x \equiv \varepsilon$ ($T < T_e$).

Количество никеля в фазе x вычисляется по формуле

$$I_x = 4\pi \int_{r_i}^{r_{i+1}} Cr^2 dr, \quad (6)$$

где r_i и r_{i+1} — границы фазы x , C — текущая концентрация никеля в элементарной ячейке, r — пространственная координата. Уравнение диффузии никеля в фазе запишется в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x(T) \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (7)$$

где $D_x(T) = D_{0,x} \exp(-E_x/RT)$ — коэффициент взаимной диффузии компонентов в фазе x , $D_{0,x}$ — предэкспоненциальный множитель, E_x — энергия активации.

Уравнение движения границы r_i раздела фаз x_1 и x_2 ($x \equiv x_1, x_2$) имеет вид

$$(C_{x_1} - C_{x_2}) \frac{dr_i}{dt} = D_{x_2}(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{x_2} - D_{x_1}(T) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{x_1}, \quad (8)$$

где C_{x_1} и C_{x_2} — концентрации никеля на границе r_i со стороны фаз x_1 и x_2 соответственно.

Для функции Φ_l справедливы соотношения

$$\begin{aligned} \Phi_l &= 0 && \text{при } T \neq (T_{m,\text{Al}}, T_{m,\text{Ni}}); \\ \Phi_l &= L_y \rho_y \frac{dV_y}{dt} && \text{при } T = (T_{m,\text{Al}}, T_{m,\text{Ni}}), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\frac{dT}{dt} = 0.$$

Здесь $y \equiv (\text{Al}, \text{Ni})$; L_y — теплота плавления фазы y ; V_y — объем расплавленной фазы y ; $T_{m,\text{Al}}$, $T_{m,\text{Ni}}$ — температуры плавления алюминия и никеля соответственно.

Экспериментальные термограммы высокотемпературного синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковых образцов получены на экспериментальном стенде, состоящем из лазерного источника нагрева образца, держателя образцов с тепловым экраном и персонального компьютера. Исходные образцы (спрессованные из порошковой смеси столбики диаметром 10 мм и длиной 12 мм) нагревали лазерным лучом (лазер ЛГН-703, 30 кВт/м²) до температуры самовоспламенения образца. Сигналы с запрессованных в порошковые образцы вольфрам-рениевых термопар из проволоки толщиной 10 мкм после усиления подавали через аналогово-цифровой преобразователь на вход персонального компьютера. Исходные смеси были составлены из порошков никеля (ПНК-С1Б, средний размер частиц 0,92 мкм) и алюминия (АСД-4, средний размер частиц 1,45 мкм). В качестве инертного наполнителя был выбран порошковый карбид титана (средний размер частиц 3,2 мкм). В диапазоне температур 0 ÷ 2600 °С относительная погрешность измерения не превышала 0,6 %. Методика эксперимента более подробно изложена в [5, 6].

Численные значения мощности теплового потока и коэффициента конвективной теплоотдачи определяли по начальной стадии экспериментальной термограммы (рис. 1, область I). Тепловым эффектом от внутренних источников порошковой смеси и теплоотдачей излучением пренебрегали. Из (1) следует, что

$$W = c_v V \frac{dT}{dt} \Big|_{T=T_0} S^{-1}, \quad (10)$$

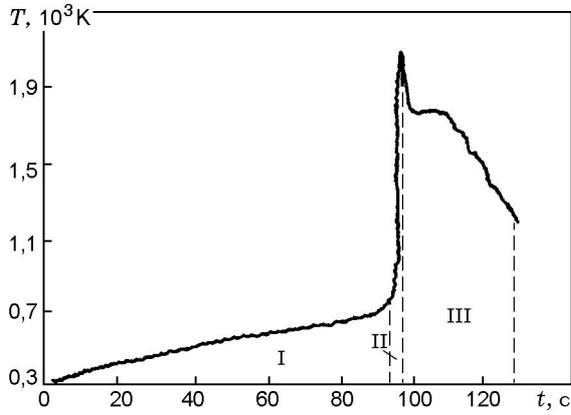


Рис. 1. Экспериментальная термограмма высокотемпературного синтеза интерметаллида Ni_3Al при $r_{Ni} = 1$ мкм: область I — стадия нагрева, область II — стадия теплового взрыва, область III — стадия охлаждения (дореагирования)

$$\alpha = \frac{WS - c_v V dT/dt}{S'(T - T_0)}. \quad (11)$$

Коэффициент излучения также определяли из экспериментальной термограммы на стадии охлаждения (см. рис. 1, область III), когда тепловым эффектом от внешних и внутренних источников нагрева можно пренебречь. После интегрирования уравнения (1) имеем

$$\beta = \frac{1}{3} \left(\frac{T_1^3 - T_2^3}{T_1^3 T_2^3} \right) \frac{c_v V}{S'(t_2 - t_1)}, \quad (12)$$

где $T(t_1) = T_1$, $T(t_2) = T_2$.

Предэкспоненциальный множитель K и энергию активации U образования зародыша интерметаллического соединения находили по времени зародышеобразования интерметаллида t_z в зависимости от температуры отжига, при которой проводился эксперимент. Экспериментальные зависимости $t_z(T_z)$ взяты из работы [7]. В случае, если $T = \text{const}$ (учитывая, что $\varphi(t_z) = 1$), уравнение (4) можно переписать в виде

$$t_z = \frac{\exp(U/RT)}{K}. \quad (13)$$

Логарифмируя выражение (13), в конечном итоге получаем

$$U = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{t_{z,1}}{t_{z,2}} \right), \quad (14)$$

$$K = \frac{\exp(U/RT_i)}{t_{z,i}}, \quad (15)$$

где $t_{z,i}$ — полное время зародышеобразования интерметаллического соединения при температуре T_i .

Дать количественные оценки термокинетических постоянных, характеризующих образование того или иного соединения, по экспериментальной термограмме высокотемпературного синтеза интерметаллида не представляется возможным из-за многостадийности процесса синтеза интерметаллида, некоторые стадии которого протекают одновременно. Однако в рамках макроскопического подхода возможно получение эффективных термокинетических коэффициентов, как это сделано, например, в работах [8, 9]. Согласно [10] уравнение роста температуры на высокотемпературной стадии синтеза можно записать в виде

$$c_v \frac{dT}{dt} = \rho_{Ni}(1 - v_i) Q_{eff} \frac{D_{0,eff}}{R_e^2} \varphi(\eta) \times \exp \left(- \frac{E_{eff}}{RT} \right), \quad (16)$$

где $\varphi(\eta)$ — кинетический закон, η — полнота превращения, Q_{eff} — эффективный тепловой эффект реакции, $D_{0,eff}$ — эффективный предэкспоненциальный множитель, E_{eff} — эффективная энергия активации.

Уравнение для определения полноты превращения имеет вид

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{D_{0,eff}}{R_e^2} \varphi(\eta) \exp \left(- \frac{E_{eff}}{RT} \right). \quad (17)$$

На начальной стадии высокотемпературного синтеза интерметаллида можно положить $\varphi(\eta) \equiv 1$ [11]. Тогда начальную стадию можно описывать следующим выражением:

$$c_v \frac{dT}{dt} = (1 - v_i) \rho_{Ni} Q_{eff} \frac{D_{0,eff}}{R_e^2} \exp \left(- \frac{E_{eff}}{RT} \right). \quad (18)$$

Отсюда, логарифмируя выражение (18), нетрудно получить

$$E_{eff} = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} R \left[\ln \left(\frac{dT}{dt} \right)_1 - \ln \left(\frac{dT}{dt} \right)_2 \right], \quad (19)$$

где T_1, T_2 — значения температур на экспериментальной термографической кривой в временных точках t_1 и t_2 соответственно; $\left(\frac{dT}{dt} \right)_1$

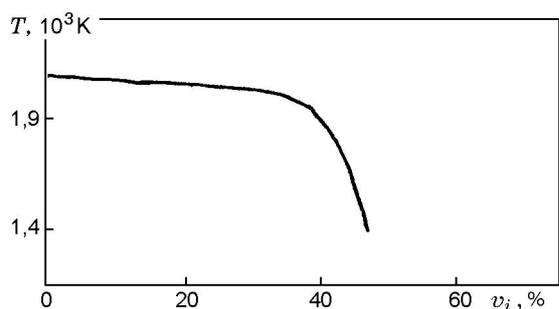


Рис. 2. Экспериментальная зависимость максимальной температуры высокотемпературного синтеза интерметаллида Ni_3Al от объемной доли инертного наполнителя

и $\left(\frac{dT}{dt}\right)_2$ — их производные в данных точках. Далее получаем

$$(QD_0)_{eff} = R_e^2 \left[c_v \left(\frac{dT}{dt} \right)_i \times \exp \left(\frac{E_{eff}}{RT_i} \right) / (1 - v_i) \rho_i \right]. \quad (20)$$

Значения T_i и $(dT/dt)_i$ определяли графически по начальной стадии экспериментально полученной термограммы (см. рис. 1, область II).

Интегрируя уравнения (17) и (18) по времени, получаем

$$Q_{eff} = \frac{c_v(T_{\max} - T_*)}{C_0 \rho_{\text{Ni}}(1 - v_i)}, \quad (21)$$

где T_* — температура воспламенения, T_{\max} — максимальная температура, C_0 — доля прореагировавшего никеля к моменту достижения системой температуры T_{\max} .

Значение Q_{eff} определяли из экспериментальной зависимости $T_{\max}(v_i)$ (рис. 2).

Эффективный предэкспоненциальный множитель вычисляем по формуле

$$D_{0,eff} = \frac{(QD_0)_{eff}}{Q_{eff}}. \quad (22)$$

Решение обратной задачи высокотемпературного синтеза Ni_3Al (10)–(22) методом наименьших квадратов позволило определить следующие параметры: $W = 300000 \text{ Вт/м}^2$, $\alpha = 10 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{с)}$, $\beta = (6,25 \pm 3,8) \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4 \cdot \text{с)}$, $K = 4,9 \text{ с}^{-1}$, $U = 55000 \text{ Дж/моль}$, $E_{eff} = (1,31 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$, $(QD_0)_{eff} = (3,12 \pm 2,8) \cdot$

$10^{-3} \text{ (Дж} \cdot \text{м}^2)/(\text{кг} \cdot \text{с)}$, $Q_{eff} = (0,99 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$, $D_{0,eff} = (3,15 \pm 2,8) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, можно констатировать, что расчетное значение энергии активации E_{eff} хорошо коррелирует с данными работ [8, 9] ($E = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$), но несколько превышает значение энергии активации из работы [7] ($E = 10^5 \text{ Дж/моль}$). Рассчитанный в [8] комплекс $QD_0/R_e^2 \rho_{\text{Ni}} = 57 \cdot 10^{17} \text{ Дж/(м}^3 \cdot \text{с)}$ не представляется возможным сравнить с данными настоящей работы или использовать его в дальнейшем, так как авторы [8] не указали значения дисперсности порошка никеля или его марку. Тепловой эффект реакции Q_{eff} и предэкспоненциальный множитель $D_{0,eff}$ несколько меньше подобных значений при образовании продуктов реакции для никель-алюминиевой системы [7, 10–12] ($Q = 9,7 \div 1,9 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$, $D_0 = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$). Данное различие можно объяснить тем, что Q_{eff} и $D_{0,eff}$ являются осредненными (эффективными) параметрами синтеза и включают в себя наряду с процессами образования промежуточных фаз процессы их распада (растворения) и плавления. Вычисленный коэффициент излучения близок к его значению для степени черноты, равной единице ($\beta = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4 \cdot \text{с)}$) [13].

Определенные из решения обратной задачи теплофизические и термокинетические параметры были использованы для решения численным методом [14, 15] прямой задачи высокотемпературного синтеза интерметаллида Ni_3Al (1)–(9). Недостающие параметры взяты из работы [16].

На рис. 3 приведены экспериментальные и расчетные термограммы высокотемпературного синтеза в системе $3\text{Ni} + \text{Al}$. С ростом размера частиц порошка никеля и в том и в другом случае наблюдается увеличение времени синтеза, уменьшение скорости синтеза, возможно также уменьшение максимальной температуры синтеза. Экспериментальные термограммы высокотемпературного синтеза интерметаллида в свободном состоянии исходной порошковой смеси имеют превышение над расчетными по температуре, что можно объяснить более высокой термической активностью реальной порошковой смеси по сравнению с ее модельной схемой.

В то же время экспериментальная термограмма на рис. 4, полученная при одновремен-

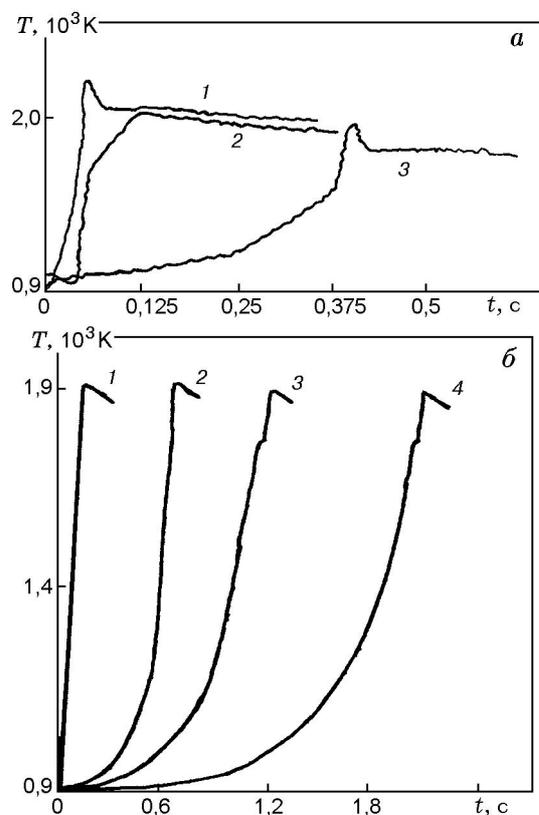


Рис. 3. Экспериментальные (а) и расчетные (б) термограммы синтеза интерметаллида Ni_3Al :

r_{Ni} , мкм: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 7, 4 — 10

ном прессовании терморреагирующей системы, хорошо коррелирует с расчетной термограммой, что можно объяснить, по-видимому тем, что высокотемпературный синтез под давлением наиболее соответствует принятой математической модели теплового взрыва в приближении идеального контакта между разнородными частицами в исходной порошковой смеси и идеальной сферичности частиц никеля.

ВЫВОДЫ

- На основе решения обратной задачи высокотемпературного синтеза интерметаллида Ni_3Al в порошковой смеси чистых элементов получены термокинетические и теплофизические постоянные, характеризующие тепловой взрыв порошковой смеси $3\text{Ni}+\text{Al}$.

- Полученные в работе данные подтверждают правомочность применения математической модели (1)–(9) для прогнозирования теплофизических параметров процессов высокотем-

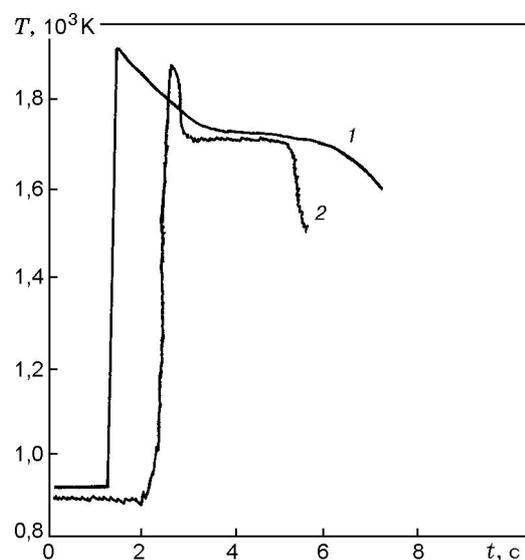


Рис. 4. Общий вид расчетной (1) и экспериментальной (2) термограмм синтеза Ni_3Al под давлением в режиме теплового взрыва при $r_{\text{Ni}} = 1$ мкм

пературного синтеза интерметаллического соединения Ni_3Al и материалов на его основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчаренко В. Е., Радужский А. Г., Лапшин О. В. Математическое моделирование и структурная макрокинетика // Инж.-физ. журн. 1993. Т. 65, № 4.
2. Лапшин О. В., Овчаренко В. Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза интерметаллического соединения Ni_3Al на стадии воспламенения // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 2. С. 46–54.
3. Лапшин О. В., Овчаренко В. Е. Математическая модель высокотемпературного синтеза алюминида никеля Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 68–76.
4. Лапшин О. В., Овчаренко В. Е. Влияние инертного наполнителя на условия воспламенения порошковой смеси никеля с алюминием // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 31–33.
5. Овчаренко В. Е., Боянгин Е. Н. Влияние содержания алюминия на термограмму синтеза интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 6. С. 39–42.
6. Овчаренко В. Е., Боянгин Е. Н. Высокотемпературный синтез интерметаллида Ni_3Al в режиме теплового взрыва порошковой смеси чистых элементов с инертным наполнителем //

- Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 4. С. 63–66.
7. **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.
 8. **Шиляев М. И., Борzych В. Э., Дорохов А. Р., Овчаренко В. Е.** Определение термокинетических параметров из обратной задачи электротеплового взрыва // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 3. С. 53–57.
 9. **Шиляев М. И., Борzych В. Э., Дорохов А. Р.** К вопросу о лазерном зажигании порошковых систем никель — алюминий // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 14–18.
 10. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплотеплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
 11. **Самсонов Г. В., Винницкий И. М.** Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1967.
 12. **Еременко В. Н., Натазон Я. В., Титов В. П., Цыдулко А. Г.** Кинетика растворения никеля в жидком алюминии // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 1.
 13. **Чечеткин А. В., Занемонец Н. А.** Тепло-техника. М.: Высш. шк., 1986.
 14. **Самарский А. А.** Теория разностных схем. М.: Наука, 1977.
 15. **Добровольский И. П., Каргашкин Б. А.** Расчет процесса растворения твердых тел в жидких // Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. М.: Наука, 1974.
 16. **Смитлз К. Дж.** Металлы: Справочник. М.: Металлургия, 1980.

Поступила в редакцию 24/XII 1999 г.
