

Т. В. Колмакова, М. А. Дмитриева, В. Н. Лейцин

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ NiO-Al

Методами компьютерного моделирования исследованы особенности физико-химических превращений в реагирующей порошковой системе NiO-Al. Учитывается многовариативность процессов синтеза алюминидов никеля в порошковых системах с различной степенью концентрационной неоднородности. Получены оценки параметров состояния реагирующей системы на всех этапах физико-химических превращений.

Features of physical and chemical conversions in the reacting powder system NiO-Al were investigated by computer simulation methods.. Multivariability of the synthesis of nickel aluminides in powder systems with varying degrees of concentration inhomogeneity is taken into account. The estimates of the state parameters of reacting system at all stages of physical and chemical transformations was obtained.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, концентрационная неоднородность.

Key words: computer simulation, self-propagating high-temperature synthesis, concentration inhomogeneity.

Интенсивное развитие науки и техники выдвигает на первый план задачи создания материалов с особыми, подчас уникальными свойст-



вами. Большими потенциальными возможностями в этом плане обладают композиционные материалы с интерметаллидной матрицей, которые в ряде случаев становятся хорошей альтернативой интерметаллидам. Одним из представителей композиционных материалов с интерметаллидной матрицей является композиционный материал типа NiAl-Al₂O₃, который может быть получен с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в порошковых смесях NiO и Al [1–3]. Композиционные материалы типа NiAl-Al₂O₃ обладают такими свойствами, как относительно низкая плотность, высокая температура плавления, жаропрочность, коррозионная стойкость при повышенных температурах, что делает их перспективными для использования в качестве элементов конструкций или покрытий, эксплуатируемых при высоких температурах и в агрессивных средах. Исследование возможных технологических режимов получения композиционных материалов рассматриваемого типа становится актуальной задачей.

Экспериментальный анализ микроструктуры образцов, полученных методом СВС, представленный в работах японских и российских исследователей [1; 2], показал, что здесь наряду с ожидаемыми продуктами реакции отмечаются и другие фазы, количество которых меняется в зависимости от содержания алюминия в исходной порошковой смеси NiO-Al. Состав продуктов синтеза в порошковой системе NiO-Al в зависимости от содержания алюминия и сравнение результатов, полученных различными авторами [2; 3], приведены в таблице:

Массовая доля Al в смеси, эффективное уравнение реакции	Состав продуктов горения	
	Работа [2]	Работа [3]
0,194 (2Al + 3NiO = 3Ni + Al ₂ O ₃)	Ni, Al ₂ O ₃	Ni, Al ₂ O ₃
0,256 (3Al + 3NiO = Ni ₃ Al + Al ₂ O ₃)	Ni, Ni ₃ Al, Al ₂ O ₃	Ni ₃ Al, Al ₂ O ₃
0,376 (5Al + 3NiO = 3NiAl + Al ₂ O ₃)	NiAl, Ni ₃ Al, Al ₂ O ₃	NiAl, Al ₂ O ₃
0,44 (13Al + 6NiO = 3Ni ₂ Al ₃ + 2Al ₂ O ₃)	Ni ₂ Al ₃ , Al ₂ O ₃	Ni ₂ Al ₃ , Al ₂ O ₃
0,57 (11Al + 3NiO = 3NiAl ₃ + Al ₂ O ₃)	NiAl ₃ , Ni ₂ Al ₃ , Al ₂ O ₃ , Ni	NiAl ₃ , Ni ₂ Al ₃ , Al ₂ O ₃

Как видно из таблицы, в экспериментах получены продукты реакции, не предусмотренные стехиометрией, что может быть связано с неоднородным распределением концентраций исходных компонентов по объему порошковой смеси.

Компьютерное моделирование процессов СВС должно учитывать многовариативность процессов синтеза алюминидов никеля в порошковых системах с различной степенью концентрационной неоднородности. Выявление режимов и условий СВС позволит реализовать направленный синтез композиционных материалов заданной структуры.

1. Концепция моделирования

Реальная структура порошковых тел характеризуются наличием макроскопической структуры концентрационной неоднородности, формируемой в процессе предварительного перемешивания реагирую-



щей смеси и прессования. Реагирующий порошковый материал представляется модельной гетерогенной смесью реагирующих компонентов A и B с инертным наполнителем, обладающей детерминированными структурными параметрами, физическими и химическими характеристиками [4; 5]. Смесь моделируется совокупностью частиц порошковых компонентов одного или нескольких характерных размеров. При этом в исходном состоянии материал частиц порошка одного сорта считается однородным и изотропным с заданными физическими свойствами. Предполагается, что смесь порошков реагирующих компонентов и инертного наполнителя (продукта реакции) предварительно спрессована в порошковый компакт с определенными значениями средней пористости, характерных размеров агломератов частиц и дисперсии концентрации компонентов.

Считается, что смесь, имеющая заданную в среднем концентрацию компонентов, неоднородна по длине b элемента структуры с размерами $a \times a \times b$ – реакционной ячейки, – как это представлено на рисунке 1. Концентрационная неоднородность по объему ячейки макроскопической структуры порошковой смеси представляется изменением концентрации порошковых компонентов смеси и относительного объема пор в направлении b , в предположении, что заданная доля легкоплавкого компонента δ сконцентрирована у левой грани ячейки $a \times a$ в ее части размером d_0 , определяемым характерным размером агломератов частиц (рис. 1). Для заданного характера функций распределения объемных концентраций компонентов смеси (ступенчатого или параболического, например) при фиксированной средней пористости характеристикой степени макроскопической концентрационной неоднородности может служить среднеквадратичное отклонение объемной концентрации алюминия. Предлагается рассматривать введенную таким образом ячейку макроскопической структуры концентрационной неоднородности в качестве представительного объема слоя реагирующей порошковой среды, представляя структурно-неоднородный порошковый материал как микронеоднородный композит.

Для слоя порошковой смеси принято положение о постоянстве всех эффективных характеристик сечений представительного объема, определяющее условие тепловой гомогенности в сечениях $a \times a$, перпендикулярных направлению распространения фронта СВС. Это позволяет формулировать основные законы сохранения для микрообъемов реакционных ячеек как законы сохранения для микрослоев относительно

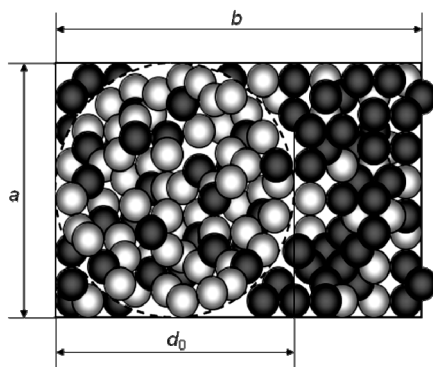


Рис. 1. Исходная модельная структура порошкового слоя:
 a – геометрическая модель реакционной ячейки;

b – структура порошкового слоя для моделирования физико-химических процессов



локальных свойств компонентов и эффективных параметров микрослоев порошкового материала в сечениях реагирующего слоя.

Моделирование механохимических процессов СВС включает в себя моделирование процессов теплопереноса в реагирующем слое, массопереноса и химических превращений. Учитывается возможность реализации различных режимов протекания синтеза: допускается, что синтез может осуществляться в режимах твердофазного горения или превращений в присутствии жидкой фазы легкоплавкого компонента смеси [6].

Химические превращения в порошковых телах рассматриваемого типа существенно экзотермичны. Для описания тепловых процессов в насыщенной жидкой фазой легкоплавкого компонента реагирующей порошковой среде предлагается использовать двухтемпературные уравнения теплового баланса для температур каркаса и жидкости [7]. Если выполняются предпосылки фильтрации расплава, то эти температуры различаются. В таком приближении температурный режим реагирующего тела определяется температурными профилями T_s – твердофазного каркаса (состоящего из твердых реагентов и продуктов синтеза) и T_l – жидкой фазы. Уравнения теплового баланса в этом случае представляются в виде:

$$(1-P_i) \frac{\partial(r_s c_s T_s)}{\partial t} + \alpha_v f_T (T_s - T_l) = \frac{\partial}{\partial x} \left[l_s (1-P_i) \frac{\partial T_s}{\partial x} \right] + q_{v+} + q_{v-};$$

$$P_i \frac{\partial(\rho_l c_l T_l)}{\partial t} - \alpha_v f_T (T_s - T_l) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_s P_i \frac{\partial T_l}{\partial x} \right] - c_l G_l \frac{\partial T_l}{\partial x}.$$

Здесь ρ_s – эффективная плотность материала каркаса; ρ_l – плотность жидкой фазы легкоплавкого компонента порошковой смеси; c_s – эффективная теплоемкость материала твердофазного порошкового каркаса при отсутствии деформации; c_l – теплоемкость расплава легкоплавкого компонента каркаса при отсутствии деформации; P_i – эффективная пористость каркаса; α_v – коэффициент объемного внутреннего теплообмена между жидкой фазой и каркасом; λ_s – эффективный коэффициент теплопроводности материала каркаса; λ_l – коэффициент теплопроводности жидкой фазы; $G_l = \rho_l v$ – расход жидкой фазы; f_T – относительная поверхность теплообмена в сечении порошкового слоя; v – скорость фильтрации расплава легкоплавкого компонента.

Начальные условия:

$$t = t^*, T_l = T_s = T_0(x),$$

где $T_0(x)$ – исходное распределение температуры по толщине реагирующего слоя на момент времени t^* .

Граничные условия:

$$x = 0, T_s = T_l = \tilde{T}, x = nb, \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0, \frac{\partial T_l}{\partial x} = 0.$$

Введенный в уравнения теплового баланса параметр $0 < f_T < 1$, представляющий поверхность теплообмена в сечениях порошкового слоя, отнесенную к полной поверхности порошковых частиц смеси до



уплотнения, корректирует значение коэффициента объемного внутреннего теплообмена, полученное из решения модельной задачи о тепловом взаимодействии единичной частицы с потоком жидкости [8].

Для моделирования процесса установления теплового баланса при эндотермическом фазовом переходе допускается, что действие стоков энергии q_{v-} инициируется при достижении температуры пороговых значений фазовых превращений и компенсирует источники тепла механической и химической природы q_{v+} до полного совершения работы фазовых переходов — исчерпания затрат на фазовый переход в каждом микрообъеме реагирующего материала.

Источники тепла химической природы определяются скоростью экзотермической реакции и ее тепловым эффектом Q : $q_{v1+} = \frac{\partial z}{\partial t} Q$.

Кинетика механохимических превращений исследуется в рамках многоуровневой модели макрокинетики аррениусового типа с переменными параметрами, зависящими от текущих значений масштаба структуры неоднородности (размера реакционной ячейки), концентрационно-фазового состава в локальных микрообъемах реагирующей среды, степени механической активации [4; 6]. Выражение для скорости химических превращений представляется в виде:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = k_0 \exp(-E_a / RT) \phi(z) = \Phi(T, z),$$

где T — температура; R — универсальная газовая постоянная; E_a — энергия активации; k_0 — предэкспоненциальный множитель; $\phi(z)$ — функция торможения.

Макрокинетическая функция торможения $\phi(z)$ в случае горения при наличии жидкой фазы может быть представлена в виде [9]: $\phi(z) = (1 - z)^{m-1/n}$, где n принимает значение 1, 2 или 3 в зависимости от того, одно-, двух- или трехмерный фронт перемещается внутрь тугоплавкого каркаса; m принимает значение 1 или 2. Случай $m = 1$ дает уравнения сокращающейся поверхности и реализуется при большом избытке легкоплавкого компонента; $m = 2$ получается для стехиометрических смесей при учете изменения концентраций легкоплавкого компонента в ходе реакции.

Для реакций порошковых материалов по твердофазному типу из параболического закона реакционной диффузии получается уравнение макрокинетики химических превращений с макрокинетической функцией торможения в виде [10]: $\phi(z) = 0,5z^{-1}$.

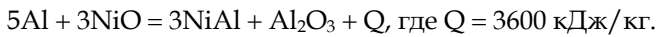
Предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении макрокинетики определяется по экспериментальным значениям скорости превращений рассматриваемой реагирующей смеси «эталонной» структуры. С учетом того, что толщина образовавшегося слоя продукта реакции изменяется по степенному закону, предэкспоненциальный множитель определяется из экспериментов с множителем, зависящим от размера структуры: $k_0 = \underline{k}/b^n$, где \underline{k} — значение k_0 , отвечающее ячейке единичной толщины.



В рамках модели реагирующего слоя конвективный массоперенос расплава определяется процессом вынужденной фильтрации с некоторой скоростью в главном направлении протекания механохимических процессов в реагирующем слое. Это движение возможно, если перед зоной прогрева присутствует открытая пористость и если существует градиент порового давления.

2. Моделирование процесса синтеза

Моделируется поведение реагирующей порошковой смеси NiO-Al при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе с учетом формирования многофазных продуктов реакции. Эффективное уравнение химических превращений однородной смеси:



Реальная порошковая смесь имеет неоднородные распределения концентраций исходных компонентов. Концентрационная неоднородность смеси характеризуется областями реакционной ячейки с высокой и низкой (относительно однородного распределения) концентрациями алюминия.

Считается, что при однородном распределении компонентов смеси согласно эффективному уравнению химических превращений формируется однофазный продукт реакции NiAl, а наличие концентрационной неоднородности смеси (в согласии с данными, приведенными в таблице 1) приводит к формированию таких продуктов реакции, как Ni₃Al и Ni, – к эффекту многофазности.

На рисунке 2 представлены распределения исходных концентраций компонентов модельных смесей с разной степенью концентрационной неоднородности, характеризуемой различными значениями σ – среднеквадратичного отклонения объемной концентрации алюминия. Оттенками серого и соответствующими цифрами обозначены зоны формирования различных продуктов реакции.

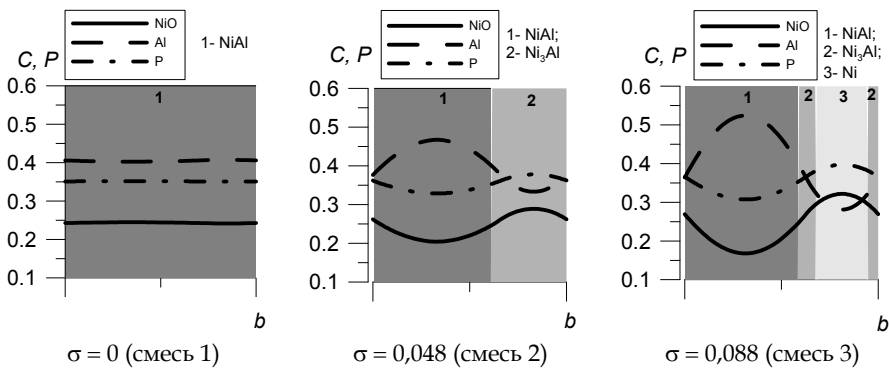
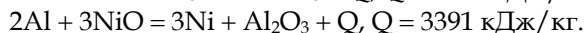


Рис. 2. Распределение исходных концентраций компонентов смеси и пористости, распределение формируемых продуктов реакции по длине реакционной ячейки



При моделировании учитывалось различие теплофизических свойств (плотности, теплоемкости, теплопроводности) формируемых продуктов реакции и теплового эффекта соответствующей реакции:



На основе созданной модели разработана схема решения связанных задач макрокинетики химических превращений, теплового баланса и фильтрации жидкой фазы. Все параметры модели уточняются итерационно на каждом шаге по времени. Учитывается изменение концентрации компонент, пористости и фазового состава. Результаты моделирования получены для модельных порошковых смесей 2 и 3 (рис. 2), исходные параметры которых согласованы с условиями экспериментов [5].

На рисунках 3, 4 представлены распределения температуры горения и времени начала и окончания превращений по длине реакционной ячейки с учетом формирования многофазных продуктов реакции и без учета для различной степени концентрационной неоднородности исходной порошковой смеси.

45

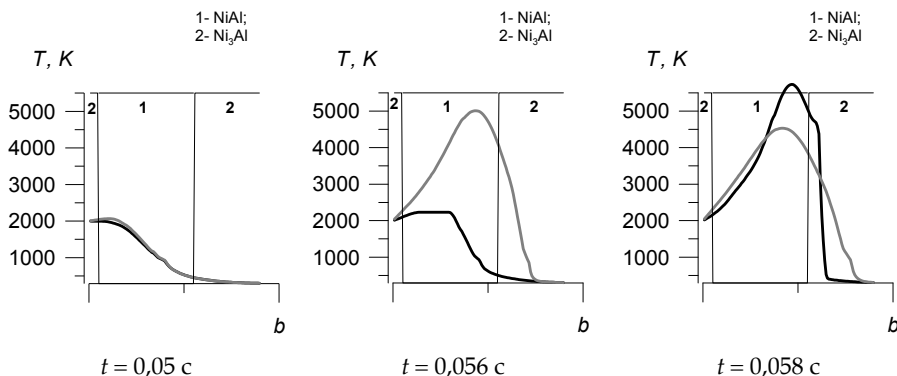


Рис. 3. Распределения температуры горения по длине реакционной ячейки b с учетом формирования многофазных продуктов реакции (черные линии) и без учета (серые линии) для модельной смеси 2

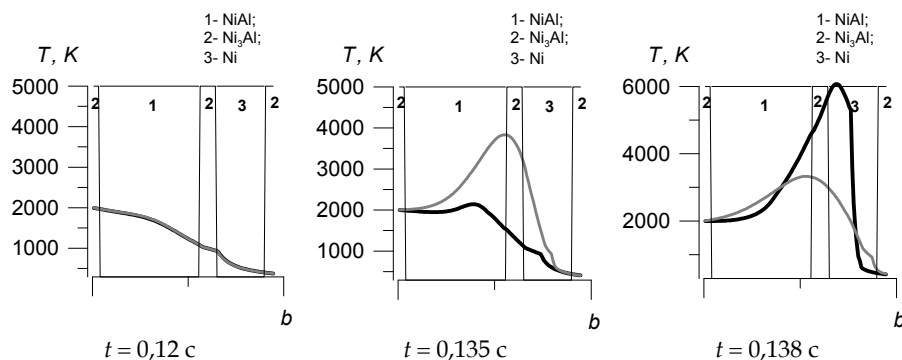


Рис. 4. Распределения температуры горения по длине реакционной ячейки b с учетом формирования многофазных продуктов реакции (черные линии) и без учета (серые линии) для модельной смеси 3



Приведенные результаты свидетельствуют о существенном влиянии эффекта многофазности на кинетику процессов СВС в рассматриваемой порошковой системе. Неучет данного эффекта приводит к существенному увеличению погрешности прогноза распределения температуры по длине реагирующего образца.

Анализ результатов вычислительных экспериментов позволяет заключить, что инициирование реакции осуществляется в одно и то же время для вариантов с учетом и без учета формирования многофазных продуктов реакции (рис. 3: $t = 0,05$, рис. 4: $t = 0,12$ с). В реальной порошковой смеси многофазность процессов определяется локальной неоднородностью концентрации компонентов. Для развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза фактор многофазности становится определяющим. Физико-химические процессы синтеза в локальных микрообъемах реакционной ячейки характеризуются процессами разгорания, что видно по резкому повышению температуры (рис. 3: $t = 0,058$ с, рис. 4: $t = 0,138$ с).

Подобные явления наблюдались экспериментально [11]. Физико-химические процессы в режиме «разгорания» или «взрыва» (как это названо в [12]) характерны для областей с низким содержанием алюминия.

3. Заключение

Построена модель реагирующей порошковой системы типа NiO-Al, учитывающая возможность формирования различных продуктов реакции в процессе СВС.

Модель позволяет получить прогноз параметров состояния реагирующей системы на всех этапах физико-химических превращений с учетом степени концентрационной неоднородности исходной смеси и макроскопическую структуру продукта синтеза.

Таким образом, компьютерное моделирование процессов СВС позволяет исследовать технологические режимы направленного получения композиционных материалов заданной структуры.

Список литературы

1. *Tatsuya Ohmi*. Reaction mechanism for thermite combustion synthesis of Ni₃Al // International Journal of self propagating high-temperature synthesis. 2005. V. 14, №2. P. 56–68.
2. *Филатов В. М., Найбороденко Ю. С.* О механизме горения никель-алюминевых термитов // ФГВ. №1. 1992. С. 53–58.
3. *Самсонов Г. В., Подергин В. А., Неронов В. А. и др.* Исследование алюмини-термического процесса получения сплавов никеля с алюминием // Теория и технология металлотермических процессов. Новосибирск, 1974. С. 128–132.
4. *Лейцин В. Н., Дмитриева М. А.* Моделирование механохимических процессов в реагирующих порошковых средах. Томск, 2006.
5. *Лейцин В. Н., Дмитриева М. А., Колмакова Т. В., Кобраль И. В.* Моделирование физико-химических процессов в реагирующих порошковых материалах // Изв. вузов. Физика. 2006. №11. С. 11–17.



6. Лейцин В. Н., Дмитриева М. А. Модель процессов синтеза в реагирующих порошковых компактах типа Ti-Al, Ti-C при ударном нагружении // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 271 – 277.

7. Добрего К. В., Жданок С. А. Инженерный расчет характеристик фильтрационного горения на основе двухтемпературной одномерной модели // Инженерно-физический журнал. 1998. Т. 71, №3. С. 424.

8. Гольдштик М. А. Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск, 1984.

9. Александров В. В., Корчагин М. А., Болдырев В. В. Механизм и макрокинетика взаимодействия компонентов в порошковых смесях // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292, №4. С. 879 – 881.

10. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. 1983. Т. 3, №44. С. 6 – 45.

11. Vrel D., Hendaoui A., Langlais P. et al. SHS Reactions in the NiO-Al System: Influence of Stoichiometry // International Journal of self propagating high-temperature synthesis. 2007. V. 16, №2. P. 62 – 69.

Об авторах

Татьяна Витальевна Колмакова – канд. физ.-мат. наук, доц., Томский государственный университет, e-mail: kolmakova@ftf.tsu.ru

Мария Александровна Дмитриева – д-р физ.-мат. наук, доц., ведущий специалист, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, e-mail: dmitrieva_m@inbox.ru

Владимир Нояхович Лейцин – д-р физ.-мат. наук, проф., директор Инновационного парка, Балтийский федеральный университет им. И. Канта, e-mail: leitsin@mail.ru.

Authors

Dr Tatiana Kolmakova – assistant professor, Tomsk State University, e-mail: kolmakova@ftf.tsu.ru

Dr Sc Maria Dmitrieva – assistant professor, leading specialist, I. Kant Baltic Federal University, e-mail: dmitrieva_m@inbox.ru

Dr Vladimir Leitsin – professor, I. Kant Baltic Federal University, e-mail: leitsin@mail.ru.