

Шевченко О.В., Сергієнко О.В.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ ПРИ ПЛАЗМОВОМУ НАПИЛЮВАННІ КОНГЛОМЕРАТНИХ НІКЕЛЬ-АЛЮМІНІЄВИХ ПОРОШКІВ

Запропоновано математичну модель, що описує кінетику додаткового тепловиділення в частках композиційних гомодисперсних нікель-алюмінієвих порошків при їх плазмовому напилюванні. Модель дозволяє прогнозувати швидкість та ступінь хімічної взаємодії між нікелем та алюмінієм в умовах поверхневого горіння часток. При розробці математичної моделі використані елементи теорії високотемпературного синтезу, що саморозповсюджується. Але при цьому були враховані відмінності умов протікання екзотермічної реакції у реакторі високотемпературного синтезу, що саморозповсюджується, та в окремих частках порошків при напилюванні. При протіканні реакції у реакторі фронт горіння плоский, запалювання одностороннє, а рух фронту горіння вздовж вісі реактора одномірний. У частках композиційних порошків при напилюванні фронт горіння сферичний, запалювання всебічне, фронт горіння переміщується у замкнутому просторі з поверхні частки до її геометричного центру, стискаючись. Доведено, що швидкість протікання екзотермічної реакції в частках нікель-алюмінієвих конгломератних гомодисперсних порошків відносно слабо залежить від їхньої дисперсності за умови належного проплавлення часток. Це обумовлено високою швидкістю переміщення фронту горіння в частках. Але з урахуванням того, що час знаходження часток у високотемпературній зоні плазмового струменя є вкрай обмеженим, швидкість протікання екзотермічної реакції в частках між нікелем та алюмінієм суттєво впливає на вибір оптимальної дистанції напилювання порошків. З результатів розрахунків, отриманих з використанням розробленої математичної моделі, витікає, що при середній швидкості руху часток у плазмовому струмені 80 - 100 м/с оптимальна дистанція плазмового напилювання покриттів конгломератними гомодисперсними нікель-алюмінієвими порошками складає 100 - 120 мм.

Ключові слова: термореагуючий порошок, гомодисперсний конгломерат, інтерметаліди, парофазне горіння, високотемпературний синтез, що саморозповсюджується, плазмове напилювання, дистанція напилювання.

Актуальність дослідження та постановка проблеми. При напилюванні нікель - алюмінієвих порошків синтез інтерметалідних з'єднань може протікати по двом різним механізмам – у режимі горіння або у режимі розчинення (дифузійний режим) [1]. Режим розчинення може бути реалізований у чистому виді тільки в інертному середовищі. Він передбачає протікання наступних послідовних процесів: плавлення компонентів частки, розчинення алюмінію в нікелі, хімічна взаємодія нікелю та алюмінію. Імовірність хімічної взаємодії нікелю та алюмінію у твердій фазі вкрай низька внаслідок короткочасності перебування часток у плазмовому струмені.

Механізм горіння зводиться до окислювання алюмінію, що міститься у частках. Схему окислювання алюмінію можна представити із залученням дифузійної моделі парофазного горіння металевих часток [2]. На першій стадії відбувається плавлення компонентів частки і розвивається процес хімічної взаємодії нікелю та алюмінію. Одночасно на поверхні частки утворюється плівка оксиду алюмінію. Через високу інтенсивність теплообміну з плазмовим струменем температура на поверхні частки протягом дуже короткого часу досягає температури плавлення оксиду. Дифузія кисню через шар оксиду, що є стадією, яка лімітує процес окислювання, протікає через плівку рідкого оксиду швидше, ніж через твердий оксид. Це призводить до переходу окислювання у режим поверхневого горіння із частковим випаром оксиду.

При напилюванні на повітрі екзотермічні реакції у частках нікель - алюмінієвих порошків протікають як у режимі розчинення, так і у режимі горіння. Домінування того чи іншого механізму взаємодії визначається конструкцією часток; дисперсністю вихідних компонентів, з яких складаються частки; складом плазмоутворювального середовища; наявністю чи відсутністю ефективних захисних пристроїв, що перешкоджають проникненню повітря у плазмовий струмінь та зону напилювання (насадки, тощо). У гомодисперсних конгломератних порошках, частки яких складаються з високодисперсних часток алюмінію та нікелю, екзотермічні реакції протікають у режимі горіння [3, 4]. Режим розчинення реалізується при напилюванні плакованих і гетеродисперсних конгломератних порошків з розміром часток більше 50 мкм [5, 6], але не в чистому вигляді, а разом із режимом поверхневого горіння. Експериментально кінетику екзотермічних реакцій, що протікають в термореагуючих композиційних порошках у режимі поверхневого горіння, досліджено достатньо детально [5 - 7], однак її аналітичний опис до теперішнього часу відсутній. Це суттєво ускладнює систематизацію та порівняльний аналіз існуючих експериментальних даних.

Метою роботи є розробка математичної моделі, що дозволяє прогнозувати швидкість протікання екзотермічних реакцій в частках гомодисперсних конгломератних порошків при плазмовому напилюванні в залежності від швидкості поверхневого горіння, а також розраховувати додаткове підвищення температури часток.

Математична модель

Екзотермічні реакції у частках гомодисперсних нікель - алюмінієвих порошків при плазмовому напильованні на повітрі протікають переважно у режимі горіння. Явище розповсюдження фронту горіння у дисперсних порошкових системах (порошкових сумішах, тощо) із утворенням тугоплавких з'єднань отримало назву високотемпературного синтезу, що саморозповсюджується [5]. Відмінність умов протікання екзотермічної реакції у реакторі високотемпературного синтезу, що саморозповсюджується, та в окремих частках порошків при напильованні полягає у наступному:

1. В ізольованості мікрооб'єму, який представляє собою частка композиційного порошку.

2. У конфігурації, характері виникнення та русі фронту горіння. При протіканні реакції у реакторі фронт горіння плоский, запалювання одностороннє, а рух фронту горіння вздовж вісі реактора одномірний. У частках композиційних порошків при напильованні фронт горіння сферичний, запалювання всебічне, фронт горіння переміщується з поверхні частки до її геометричного центру, стискаючись.

З теорії горіння гетерогенних систем відоме рівняння, яке зв'язує швидкість хімічної взаємодії між компонентами системи зі швидкістю переміщення фронту горіння [5]:

$$-\frac{dV}{d\tau} = u(\tau) \cdot S(\tau), \quad (1)$$

де V – непрореагувавший об'єм частки;

$u(\tau)$ – швидкість переміщення фронту горіння;

$S(\tau)$ – площа поверхні розділу між прореагувавшим та непрореагувавшим об'ємами частки.

Швидкість переміщення фронту горіння представляє собою похідну:

$$u(\tau) = -dr/d\tau, \quad (2)$$

де r – координата фронту горіння ($r = r_p \dots 0$, r_p – радіус частки);

Вважаючи швидкість переміщення фронту горіння постійною ($u = \text{const}$), знайдемо закон зміни координати фронту горіння за часом τ . Якщо $u = \text{const}$, у рівнянні (2) можна розділити перемінні і проінтегрувати обидві його частини: $\int -dr = \int u d\tau$. Тоді $-r(\tau) = u\tau + C$, C – константа. Для початкових умов $\tau = 0$, $r = r_p$ константа C визначиться як $C = -r_p$. Таким чином:

$$r(\tau) = r_p - u\tau. \quad (3)$$

Площа поверхні розділу між прореагувавшим та непрореагувавшим об'ємами частки визначається як $S(\tau) = 4\pi[r(\tau)]^2$. З урахуванням (3)

$$S(\tau) = 4\pi[r_p - u\tau]^2. \quad (4)$$

Для виконання подальших розрахунків введемо наступні позначення:

V_Σ – загальний об'єм частки ($V_\Sigma = \frac{4}{3}\pi r_p^3$);

α – ступінь перетворення, яка представляє собою відношення об'єму частки, який прореагував ($V_\Sigma - V$), до її загального об'єму (V_Σ):

$$\alpha = \frac{V_\Sigma - V}{V_\Sigma}. \quad (5)$$

З рівняння (5) знайдемо функціональний зв'язок між непрореагувавшим об'ємом частки (V) та ступенем перетворення (α):

$$V = \frac{4}{3}\pi r_p^3 (1 - \alpha). \quad (6)$$

У диференціальній формі рівняння (6) запишеться як

$$dV = -\frac{4}{3}\pi r_p^3 \cdot d\alpha. \quad (7)$$

Після підстановки (4) та (7) у (1) із врахуванням того, що $u(\tau) = u = \text{const}$ отримаємо наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{3u}{r_p} - \frac{6u^2\tau}{r_p^2} + \frac{3u^3\tau^2}{r_p^3}. \quad (8)$$

Рівняння (8) визначає швидкість хімічної взаємодії між компонентами часток гомодисперсного порошку у режимі горіння як похідну ступеня перетворення (α) за часом (τ).

З рівняння (3) можна визначити час, необхідний для повного завершення реакції екзотермічної взаємодії по всьому об'єму частки ($r(\tau) = 0$):

$$\tau_{(\alpha=1)} = \frac{r}{u}. \quad (9)$$

Збільшення температури частки на величину T_p за рахунок теплового ефекту хімічних реакцій між її компонентами визначається як [1]:

$$\frac{d(\Delta T_p)}{d\tau} = \Delta T_{ad} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau}. \quad (10)$$

Підставляючи (8) у (10), отримаємо:

$$\frac{d(\Delta T_p)}{d\tau} = \Delta T_{ad} \left(\frac{3u}{r_p} - \frac{6u^2\tau}{r_p^2} + \frac{3u^3\tau^2}{r_p^3} \right). \quad (11)$$

Для рішення рівняння (11) розділимо перемінні і проінтегруємо його праву та ліву частини:

$$\int d(\Delta T_p) = \frac{3\Delta T_{ad} \cdot u}{r_p} \int d\tau - \frac{6\Delta T_{ad} \cdot u^2}{r_p^2} \int \tau d\tau + \frac{3\Delta T_{ad} \cdot u^3}{r_p^3} \int \tau^2 d\tau. \quad (12)$$

Після інтегрування (12) одержимо залежність збільшення температури часток гомодисперсних порошків за рахунок протікання в них екзотермічних реакцій у режимі горіння:

$$\Delta T_p(\tau) = \frac{3\Delta T_{ad} \cdot u \cdot \tau}{r_p} - \frac{3\Delta T_{ad} \cdot u^2 \cdot \tau^2}{r_p^2} + \frac{\Delta T_{ad} \cdot u^3 \cdot \tau^3}{r_p^3}. \quad (13)$$

Для гомодисперсних конгломератних порошків Ni - 8 мас. % Al дисперсністю 60 - 100 мкм, отриманих з механічної суміші порошків нікелю та алюмінію фракції 2 - 8 мкм, $\Delta T_{ad} = 1200 - 1300^\circ\text{C}$; $u = 7 - 8$ см/с [3]. Визначення адіабатичного підвищення температури та швидкості горіння проводилось у реакційній камері, заповненій сумішшю аргону з 30 об. % повітря.

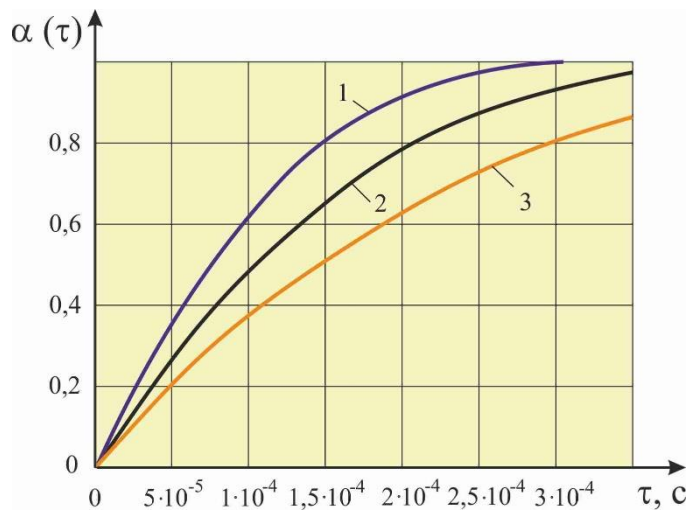


Рисунок 1 – Кінетика екзотермічної взаємодії у частках гомодисперсного композиційного порошку Ni - 8 мас. % Al: діаметр часток 50 мкм (1), 70 мкм (2), 100 мкм (3); $u = 7$ см/с

Результати розрахунків по рівнянню (13) кінетики додаткового тепловиділення у частках діаметром 50, 70 та 100 мкм при $\Delta T_{ad} = 1200^\circ\text{C}$ і $u = 7$ см/с наведені на рис. 1, 2. Отримані дані свідчать про відносно слабкий вплив дисперсності часток на швидкість протікання в них екзотермічних реакцій. Це обумовлено високою швидкістю переміщення фронту горіння. У свою чергу висока швидкість переміщення фронту горіння пов'язана з високою дисперсністю часток алюмінію та нікелю, що утворюють нікель - алюмінієвий конгломерат. У частках діаметром 50 - 70 мкм екзотермічна реакція повністю закінчується за $(3,0 - 3,5) \cdot 10^{-4}$ с (рис. 1). Після такого ж часу взаємодії досягається максимальне тепловиділення у частках ($\Delta T_p = \Delta T_{ad}$) (рис. 2). У частках діаметром 100 мкм підвищення температури після $3,5 \cdot 10^{-4}$ з початку взаємодії складає $\Delta T_p = 0,87 \Delta T_{ad}$ (рис. 2).

Важливо відзначити, що час, протягом якого екзотермічні реакції у частках протікають у повному обсязі, приблизно співпадає з часом знаходження часток у високотемпературній зоні плазмового струменю. Це означає, що процес плазмового нанесення покриттів нікель - алюмінієвими гомодисперсними конгломератними

порошками слід проводити на мінімальних дистанціях напилювання, але таким чином, щоб не перегріти основу з покриттям. При виборі оптимальної дистанції напилювання кінетика протікання екзотермічних реакцій у частках не є лімітуючим фактором, оскільки екзотермічні реакції протікають з високою швидкістю.

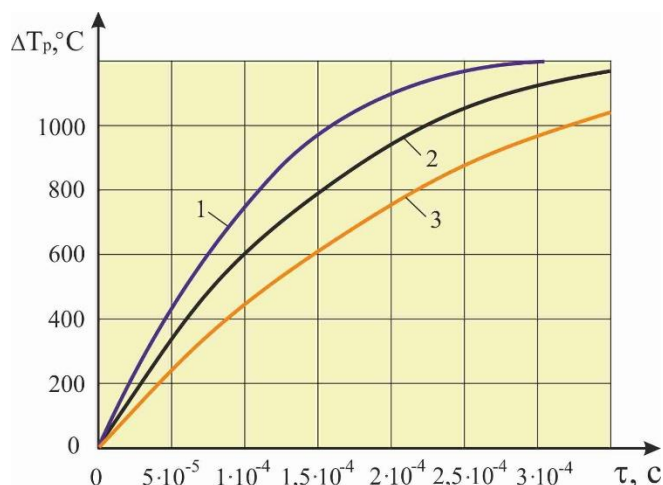


Рисунок 2 – Кінетика додаткового тепловиділення у частках гомодисперсного композиційного порошку Ni - 8 мас. % Al за рахунок протікання в них екзотермічних реакцій: діаметр часток 50 мкм (1), 70 мкм (2), 100 мкм (3); $u = 7$ см/с; $\Delta T_{ад} = 1200^\circ\text{C}$

Висновки.

1. Встановлено, що швидкість протікання екзотермічної реакції в частках нікель-алюмінієвих конгломератних гомодисперсних порошків відносно слабо залежить від їхньої дисперсності за умови належного проплавлення часток. Це обумовлено високою швидкістю переміщення фронту горіння в частках. Але з урахуванням того, що час знаходження часток у високотемпературній зоні плазмового струменя є вкрай обмеженим, швидкість протікання екзотермічної реакції в частках між нікелем та алюмінієм суттєво впливає на вибір оптимальної дистанції напилювання порошків.

2. З результатів розрахунків, отриманих з використанням розробленої математичної моделі, витікає, що при середній швидкості руху часток у плазмовому струмені 80 - 100 м/с оптимальна дистанція плазмового напилювання покриттів конгломератними гомодисперсними нікель-алюмінієвими порошками складає 100 - 120 мм.

Література

1. Борисов Ю.С. Газо-термическое напыление композиционных порошков – К.: Наук. Думка, 1991. – 299с.
2. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах / Б.И. Хайкин. – В кн: Процессы горения в химической технологии. – М.: АН СССР. – 1991. – С. 227-244.
3. Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений. – М.: Энергия, 2007. – 250с.
4. Лужевич Л.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в высокотемпературных системах. – Полоцк: Изд-во ПГУ, 2014. – 250с.
5. Похмурский М.М., Сидорак І.Й., Довгунік М.В. Покриття з порошкових і дровових матеріалів. – Львів: Вид-во ФМІ ім. Г.В. Карпенка, 2007. – 198с.
6. Плазменные покрытия системы Ni-Ti для защиты титановых сплавов от износа / Ф.И. Китаев, А.Г. Цидулко. – В кн.: Высокотемпературная защита материалов. – Л.: Наука. – 1991. – С. 132-154.
7. Илюшенко П.А. Синтез интерметаллических соединений при газо-термическом напылении композиционных порошков. – Минск: Техника, 2016. – 204с.

References

1. Borisov Yu.S. Gazo-termicheskoe napyilenie kompozitsionnykh poroshkov – K.: Nauk. Dumka, 1991. – 299s.
2. K teorii protsessov goreniya v geterogennykh kondensirovannykh sredakh / B.I. Haykin. – V kn: Protsessyi gore-niya v himicheskoy tehnologii. – M.: AN SSSR. – 1991. – S. 227-244.
3. Borovinskaya I.P. Samorasprostranyayuschiysya vyisokotemperaturnyyiy sintez neorganicheskikh soedineniy. – M.: Energiya, 2007. – 250s.
4. Luzhevich L.M. Samorasprostranyayuschiysya vyisokotemperaturnyyiy sintez v vyisokotemperaturnykh sistemah. – Polotsk: Izd-vo PGU, 2014. – 250s.
5. Pohmurskiy M.M., Sidorak I.Y., Dovgunik M.V. Pokrittya z poroshkovih i drotovykh materialiv. – Lviv: Vid-vo FMI Im. G.V. Karpenka, 2007. – 198s.
6. Plazmennyye pokryitiya sistemy Ni-Ti dlya zashchity titanovykh splavov ot iznosa / F.I. Kitaev, A.G. Tsidulko. – V kn.: Vyisokotemperaturnaya zashchita materialov. – L.: Nauka. – 1991. – S. 132-154.

7. Ilyushenko P.A. Sintez intermetallicheskih soedineniy pri gazo-termicheskom napyilenii kompozitsionnyih poroshkov. – Minsk: Tehnika, 2016. – 204s.

Предложена математическая модель, описывающая кинетику дополнительного тепловыделения в частицах композиционных гомодисперсных никель-алюминиевых порошков при их плазменном напылении. Модель позволяет прогнозировать скорость и степень химического взаимодействия между никелем и алюминием в условиях поверхностного горения частиц. При разработке математической модели использованы элементы теории высокотемпературного самораспространяющегося синтеза. Но при этом были учтены различия условий протекания экзотермической реакции в реакторе высокотемпературного самораспространяющегося синтеза и в отдельных частях порошков при напылении. При протекании реакции в реакторе фронт горения плоский, зажигания одностороннее, а движение фронта горения вдоль оси реактора одномерное. В долях композиционных порошков при напылении фронт горения сферический, зажигание всестороннее, фронт горения перемещается в замкнутом пространстве с поверхности частицы к ее геометрическому центру, сжимаясь. Доказано, что скорость протекания экзотермической реакции в долях никель-алюминиевых конгломератных гомодисперсных порошков относительно слабо зависит от их дисперсности при условии надлежащего проплавления частиц. Это обусловлено высокой скоростью перемещения фронта горения в долях. Но с учетом того, что время нахождения частиц в высокотемпературной зоне плазменной струи крайне ограничено, скорость протекания экзотермической реакции в частицах между никелем и алюминием существенно влияет на выбор оптимальной дистанции напыления порошков. Из результатов расчетов, полученных с использованием разработанной математической модели, следует, что при средней скорости движения частиц в плазменной струе 80 - 100 м /с оптимальная дистанция плазменного напыления покрытий конгломератного гомодисперсного никель-алюминиевого порошка составляет 100 - 120 мм.

Ключевые слова: терморезирующий порошок, гомодисперсный конгломерат, интерметаллиды, парофазное горение, высокотемпературный синтез, самораспространяющееся, плазменное напыление, дистанция напыления.

The authors of the article have developed a mathematical model that describes the kinetics of additional heat release in particles of conglomerate composite nickel-aluminum powders during plasma spraying. The mathematical model makes it possible to predict the rate and degree of chemical interaction between nickel and aluminum under conditions of surface combustion of particles. The authors use elements of the theory of high-temperature synthesis in the surface combustion mode to develop a mathematical model. However, the authors take into account the differences between the conditions of the exothermic reaction in the reactor and in individual powder particles during plasma spraying. If the reaction proceeds in the reactor, the combustion front is flat, the combustion is one-sided, and the combustion front moves along the axis of the reactor in one direction. If the reaction occurs in particles of composite powders, the combustion front is spherical, the combustion front moves in a closed space from the particle surface to the geometric center of the particle. The authors have shown that the rate of exothermic reaction in powder particles weakly depends on the dispersion of the powders. This is due to the high speed of the combustion front. Since the residence time of the particles in the high-temperature zone of the plasma jet is extremely limited, the rate of the exothermic reaction between nickel and aluminum significantly affects the choice of the optimal distance for powder spraying. The calculation results obtained using the developed mathematical model show that if the average particle velocity is 80 - 100 m / s, the optimal distance for plasma spraying of conglomerate nickel-aluminum powders is 100 - 120 mm.

Key words: heat-sensitive powder, conglomerate consisting of particles of the same dispersion, intermetallic compounds, vapor-phase combustion, high-temperature synthesis in the surface combustion mode, plasma spraying, spraying distance.

Шевченко О.В. – канд.тех.наук, доцент, доцент кафедри машинобудування та прикладної механіки Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: shev.cmw@ukr.net.

Сергієнко О.В. – канд.тех.наук, доцент, доцент кафедри машинобудування та прикладної механіки Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, e-mail: sergienko.o.v@gmail.com.