

Шевченко А.В.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ НАПЫЛЕНИИ
КОНГЛОМЕРАТНЫХ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЕВЫХ
ПОРОШКОВ**

Shevchenko A.V.

**THE MATHEMATICAL MODEL OF THE SYNTHESIS
OF INTERMETALLIDE DURING THE DEPOSITION OF
THE CONGLOMERATE NICKEL – ALUMINIUM POWDERS**

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. Установлено, что скорость протекания экзотермической реакции в частицах конгломератных гомодисперсных порошков слабо зависит от их дисперсности. Это обусловлено высокой скоростью перемещения фронта горения в частицах. Даны технологические рекомендации по выбору дистанции напыления при нанесении плазменных покрытий гомодисперсными никель - алюминиевыми порошками.

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

Введение

При плазменном напылении никель - алюминиевых порошков синтез интерметаллидных соединений может протекать по двум различным механизмам: в режиме горения и в режиме растворения (диффузионный режим) [1]. Режим растворения может быть реализован в чистом виде только в инертной среде или в вакууме.

Механизм горения сводится к окислению алюминия, который содержится в частицах. Схему окисления алюминия можно представить с привлечением диффузионной модели парофазного горения металлических частиц [2]. На первой стадии происходит плавление компонентов частицы и развивается процесс химического взаимодействия никеля и алюминия. Одновременно на поверхности частицы образуется пленка оксида алюминия. Вследствие высокой интенсивности теплообмена с

плазменной струей температура на поверхности частицы в течение очень короткого промежутка времени достигает температуры плавления оксида. Диффузия кислорода через пленку жидкого оксида протекает быстрее, чем через твердый оксид. Это приводит к переходу окисления в режим поверхностного горения с частичным испарением оксида.

В гомодисперсных конгломератных порошках, частицы которых состоят из высокодисперсных частиц алюминия и никеля, экзотермические реакции протекают в режиме горения [3-6]. Экспериментально кинетика экзотермических реакций, протекающих в термореагирующих композиционных порошках в режиме поверхностного горения, изучена достаточно подробно [5-7], однако аналитическое ее описание до настоящего времени отсутствует. Это существенно осложняет систематизацию и сравнительный анализ существующих экспериментальных данных.

Цель

Целью настоящей работы является создание математической модели, позволяющей прогнозировать скорость протекания экзотермических реакций в частицах гомодисперсных конгломератных порошков при напылении в зависимости от скорости поверхностного горения, а также рассчитывать дополнительное повышение температуры частиц в зависимости от степени химического взаимодействия между их компонентами.

Математическая модель

Явление распространения фронта горения в дисперсных порошковых системах с образованием тугоплавких соединений получило название самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5]. Отличие условий протекания экзотермической реакции в реакторе СВС и в отдельных частицах порошков при напылении состоит в следующем:

- в изолированности микрообъема, который представляет собой частица композиционного порошка;
- в конфигурации, характере возникновения и движении фронта горения. При протекании реакции в реакторе фронт горения плоский, зажигание одностороннее, а движение фронта горения одномерное. В частицах композиционных порошков при напылении фронт горения сферический, зажигание всестороннее, фронт горения перемещается от поверхности частицы к ее геометрическому центру.

Из теории горения гетерогенных систем известно уравнение, которое связывает скорость химического взаимодействия между компонентами системы со скоростью перемещения фронта горения [5]:

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

где V – непрореагировавший объем частицы;

$u(\tau)$ – скорость перемещения фронта горения;

$S(\tau)$ – площадь поверхности раздела между прореагировавшим и непрореагировавшим объемами частицы.

Скорость перемещения фронта горения представляет собой производную:

$$u(\tau) = -\frac{dr}{d\tau}, \quad (2)$$

где r – координата фронта горения ($r = r_p \dots 0$, r_p – радиус частицы).

Полагая скорость перемещения фронта горения постоянной ($u = const$), найдем закон изменения координаты фронта горения во времени $r(\tau)$. Если $u = const$, в уравнении (2) можно разделить переменные и проинтегрировать обе его части: $\int -dr = \int u d\tau$.

Тогда $-r(\tau) = u\tau + C$, C – константа интегрирования.

Для начальных условий $\tau = 0$; $r = r_p$ константа C определится как $C = -r_p$. Таким образом

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

Площадь поверхности раздела между прореагировавшим и непрореагировавшим объемами частицы определяется как $S(\tau) = 4\pi[r(\tau)]^2$. С учетом (3)

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

Для выполнения дальнейших расчетов введем следующие обозначения: V_Σ – общий объем частицы $\left(V_\Sigma = \frac{4}{3}\pi r_p^3\right)$; α – степень взаимодействия, которая представляет собой отношение прореагировавшего объема частицы ($V_\Sigma - V$) к ее общему объему (V_Σ):

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

где V – непрореагировавший объем частицы.

Из уравнения (5) найдем функциональную связь между непрореагировавшим объемом частицы (V) и степенью превращения (α):

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

В дифференциальной форме уравнение (6) запишется как

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

После подстановки (4) и (7) в (1) с учетом того, что $u(\tau) = u = const$ получим следующее дифференциальное уравнение:

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

Уравнение (8) определяет скорость химического взаимодействия между компонентами частиц гомодисперсного порошка в режиме горения как производную степени превращения (α) по времени (τ).

Из уравнения (3) можно определить время, необходимое для полного завершения реакции экзотермического взаимодействия по всему объему частицы, когда выполняется условие $r(\tau) = 0$:

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

Увеличение температуры частицы на величину T_p за счет теплового эффекта химических реакций между ее компонентами определяется как [1]:

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

Подставляя (8) в (10), получим:

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

Для решения уравнения (11) разделим переменные и проинтегрируем его правую и левую части:

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

После интегрирования (12) получим зависимость приращения (увеличения) температуры частиц конгломератных гомодисперсных порошков за счет протекания в них экзотермических реакций в режиме горения:

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

Для конгломератных гомодисперсных порошков Ni - 8 мас. % Al дисперсностью 60 – 100 мкм, полученных из механической смеси порошков никеля и алюминия фракции 5 – 10 мкм, $\Delta T_{ad} = 1200 - 1300$ °C; $u = 7 - 8$ см/с [3]. Определение адиабатического повышения температуры и скорости горения проводилось в реакционной камере, заполненной смесью аргона с 30 об. % воздуха.

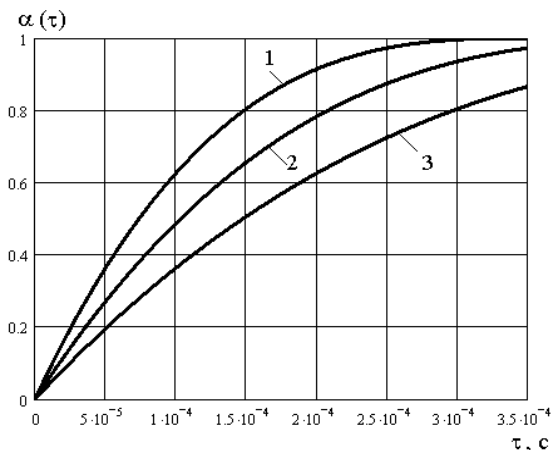


Рис. 1. Кинетика экзотермического взаимодействия в частицах конгломератного гомодисперсного композиционного порошка Ni - 8 мас. % Al: диаметр частиц 50 мкм (1), 70 мкм (2), 100 мкм (3); скорость горения 7 см/с

Результаты расчетов по уравнению (13) кинетики дополнительного тепловыделения в частицах диаметром 50, 70 и 100 мкм при $\Delta T_{ad} = 1200$ °С и $u = 7$ см/с приведены на рис. 1, 2. Полученные данные свидетельствуют об относительно слабом влиянии дисперсности частиц на скорость протекания в них экзотермических реакций. Это обусловлено высокой скоростью перемещения фронта горения. В свою очередь высокая скорость перемещения фронта горения связана с высокой дисперсностью частиц алюминия и никеля, которые образуют никель - алюминиевый конгломерат. В частицах диаметром 50 - 70 мкм экзотермическая реакция полностью заканчивается за $(3,0 - 3,5) \cdot 10^{-4}$ с (рис. 1). После такого же времени взаимодействия достигается максимальное тепловыделение в частицах ($\Delta T_p = \Delta T_{ad}$) (рис. 2). В частицах диаметром 100 мкм повышение температуры после $3,5 \cdot 10^{-4}$ с начала взаимодействия составляет $\Delta T_p = 0,87 \Delta T_{ad}$ (рис. 2).

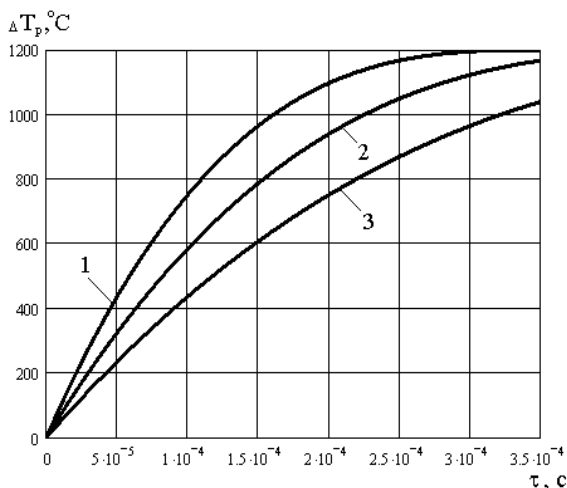


Рис. 2. Кинетика дополнительного тепловыделения в частицах конгломератного гомодисперсного композиционного порошка Ni - 8 мас. % Al за счет протекания в них экзотермических реакций: диаметр частиц 50 мкм (1), 70 мкм (2), 100 мкм (3); скорость горения 7 см/с; $\Delta T_{ad} = 1200$ °С

Важно отметить, что время, в течение которого экзотермические реакции в частицах протекают в полном объеме, приблизительно совпадает со временем нахождения частиц в высокотемпературной зоне плазменной струи. Это означает, что процесс плазменного нанесения покрытий конгломератными никель - алюминиевыми гомодисперсными порошками следует проводить на минимальных дистанциях напы-

ления (100 - 120 мм), но таким образом, чтобы не перегреть основу с покрытием. При выборе оптимальной дистанции напыления кинетика протекания экзотермических реакций в частицах не является лимитирующим фактором, поскольку экзотермические реакции протекают с высокой скоростью.

Выводы

Скорость протекания экзотермической реакции в частицах конгломератных гомодисперсных порошков слабо зависит от их дисперсности. Это обусловлено высокой скоростью перемещения фронта горения в частицах.

Оптимальная дистанция плазменного напыления покрытий конгломератными никель - алюминиевыми порошками составляет 100-120 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов Ю.С. Газо-термическое напыление композиционных порошков / Ю.С. Борисов. – К.: Наук. думка, 1991. – 299 с.
2. Хайкин Б.И. 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 / И.П. Боровинская. – М.: Энергия, 2007. – 250 с.
4. Лужевич Л.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в высокодисперсных системах / Л.М. Лужевич. – Полоцк: Изд-во ПГУ, 2007. – 250 с.
5. Похмурський М.М., Сидорак І.Й., Довгунік М.В. Покриття з порошкових і дровових матеріалів. – Львів: Вид-во ФМІ ім. Г.В. Карпенка, 2007. – 198 с.
6. Китаев Ф.И. 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 интерметаллидных соединений при газотермическом напылении композиционных порошков / П.А. Илюшенко. – Минск: Техника, 2006. – 204 с.

REFERENCES

1. Borisov J.S. Gas-thermal spraying composite powders. – Kiev: Naukova dumka, 1991. – 299 p.
2. On the theory of combustion processes in heterogeneous condensed media / B.I. Chaikin: the combustion processes in chemical technology. – Moscow: AN USSR. – 1991. – P. 227 – 244.
3. Borovinskaya I.P. Self-propagating high-temperature synthesis of inorganic compounds. – Moscow: Energiya, 2007. – 250 p.
4. Luzhevich L.M. Self-propagating high-temperature synthesis of highly dispersed systems. – Polotsk: Publishing House of the University, 2007. – 250 p.

5. Pohmursky M.M, Sidorak I.I, Dovgunik M.V. Coatings from powder and wire material. - Lviv: FMI them. G.V Karpenko, 2007. – 198 p.
6. Plasma coating of Ni-Ti titanium alloys for protection against wear / F.I Kitaev, A.G. Tsidulko: high-temperature protection materials. – Leningrad: Nauka. – 1991. – P. 132 – 154.
7. Pyushenko P.A. Synthesis of intermetallic compounds in the gas-thermal spraying composite powders. – Minsk: Technology, 2006. – 204 p.

Шевченко О.В. Математична модель процесу синтезу інтерметалідів при 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. Встановлено, що швидкість протікання екзотермічної реакції в частках конгломератних гомодисперсних порошків слабо залежить від їхньої дисперсності. Це обумовлене високою швидкістю переміщення фронту горіння в частках. Наведено технологічні рекомендації щодо вибору дистанції напилювання при нанесенні плазмових покриттів гомодисперсними нікель - алюмінієвими порошками.

Ключові слова: *терморезагуючий порошок, гомодисперсний конгломерат, інтерметаліди, парофазне горіння, саморозповсюджуваний високотемпературний синтез, плазмове напилювання, дистанція напилювання.*

Shevchenko A.V. The mathematical model of the synthesis of intermetallic compounds during the deposition of conglomerate nickel-aluminum powders.

Development of the mathematical model for prediction of the exothermic reactions rate into a conglomerate of powders' particles during spraying.

The mathematical model describing the kinetics of the additional heat in the composite particles homodispersed nickel-aluminum powder at plasma spraying. The model ensures prediction of the rate and degree of chemical interaction between the nickel and aluminum in the surface combustion particles. The technological recommendations have developed for selection of spraying distance while applied plasma coatings using homodispersed nickel - aluminum powders.

The rate of the exothermic reaction in the particles conglomerate of homodispersed powders weakly depends on their dispersion due to a high moving speed of the combustion front in the particles. The optimal distance for plasma coating conglomerate of the nickel - aluminum powder is 100 - 120 mm.

Keywords: *exothermic powder, homodispersed conglomerate, intermetallic compounds, vapor-phase combustion, self-propagating high-temperature synthesis, plasma spraying; spraying distance.*

Шевченко А.В. – к.т.н., доцент кафедри матеріалознавства Восточноукраїнського національного університета імені Володимира Даля, г. Луганск, Україна,

e-mail: shevchenko@mail.ru