

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

УДК 621.762:536.75:531.19

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОКИНЕТИКИ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

\*Солнцев В.П., \*Скорород В.В., \*\*\*Петраш К.Н., \*\*Шахновский А.М.

### ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОКІНЕТИКИ СИНТЕЗУ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ НА ОСНОВІ МЕТОДІВ ОБЧИСЛЮВАЛЬНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

\*Солнцев В.П., \*Скорород В.В., \*\*\*Петраш К.М., \*\*Шахновський А.М.

### THE INVESTIGATION OF THERMOKINETICS OF SYNTHESIS INTERMETALLICS BASED ON METHODS OF COMPUTATIONAL EXPERIMENT

\*Solntsev V., \*Skorokhod V., \*\*\*Petrash K., \*\*Shakhnovsky A.M.

\*Институт проблем материаловедения им. Францевича И.Н. НАН Украины,  
[SolntcevVP@gmail.com](mailto:SolntcevVP@gmail.com)

\*\*Национальный технический университет Украины „КПИ”  
[ArcadyShakhn@rambler.ru](mailto:ArcadyShakhn@rambler.ru)

*Методами вычислительного эксперимента выполнено исследование процесса реакционного взаимодействия, инициированного контактным плавлением, в порошковых смесях на примере реакции взаимодействия в системе Ti-Al. С использованием имеющихся экспериментальных термодинамических величин и зависимостей исследованы особенности получения устойчивых решений предлагаемой математической модели.*

**Ключевые слова:** термокинетика, математическая модель, контактное плавление, титан, алюминий

*Методами обчислювального експерименту виконано дослідження процесу реакційної взаємодії, ініційованої контактним плавленням, в порошкових сумішах на прикладі реакції взаємодії в системі Ti-Al. З використанням наявних експериментальних термодинамічних величин та залежностей досліджено особливості отримання стійких рішень запропонованої математичної моделі.*

**Ключові слова:** термокінетика, математична модель, контактне плавлення, титан, алюміній.

*The Research of process reacting, initiated contact melting powder mixtures in the example of the interaction in the system Ti-Al, was executing by methods of computational experiment. Features obtain stable solutions of the mathematical models were investigated using the available experimental thermodynamic quantities and dependencies.*

**Keywords:** thermokinetics, mathematical model, contact melting, titanium, aluminium.

### Введение

Исследование и промышленная реализация технологических процессов, в которых наблюдается появление жидкой фазы в результате контактного плавления компонентов в системах с химическими соединениями (получение сплавов из чистых компонентов, реакционное спекание композиционных материалов, пайка, сварка материалов и т.п.), вызывают ряд трудностей практического и теоретического характера.

В частности, вследствие термокинетических явлений, обусловленных конкуренцией процессов плавления, тепловыми эффектами реакций образования соединений и теплообмена с внешней средой [1, 2], могут иметь место значительные отклонения качества получаемого продукта (из-за неполной гомогенизации), порча технологического оборудования (из-за его перегрева или переохлаждения, выброса компонентов с высокой упругостью пара), а также могут наблюдаться явления теплового взрыва.

Как следствие, инженерное оформление упомянутых процессов требует проведения значительного количества дорогостоящих экспериментов.

Экспериментальные исследования могут быть с успехом дополнены и, в значительной степени, заменены результатами вычислительного эксперимента на основе математических моделей изучаемых процессов.

### Математическая модель

Следует заметить, что математический аппарат для описания термокинетики плавления в перитектических системах с химическим соединением находится на ранней стадии своего развития.

Так, ранее была разработана термокинетическая модель процесса синтеза соединения со скрытым максимумом. Аналитическое ее решение [3] позволило установить несколько различных типов термокинетического поведения в зависимости от начальных условий и управляющих параметров системы.

В дальнейшем был предложен уточненный вариант указанной модели с учетом эмпирической зависимости равновесной концентрации реакционного компонента от температуры [4]. Данная термокинетическая модель имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= k_1[a(T) - X] - k_2X - k_3 \frac{l}{h}(T - T_a) \\ C \frac{dT}{dt} &= -k_1[a(T) - X]h + k_2XH - l(T - T_a),\end{aligned}\quad (1)$$

где  $X$  - концентрация растворяющегося компонента в жидком расплаве,  $a(T)$  - его равновесная концентрация в расплаве,  $k_1$  и  $k_2$  - константы скоростей растворения и реакции синтеза,  $h$  - энтальпия растворения твердого компонента в расплаве или кристаллизация его из него и  $H$  - энтальпия реакции синтеза,  $C$  - теплоемкость,  $l$  - коэффициент теплопередачи,  $T$  - температура,  $T_a$  - температура окружающей среды.

Функция равновесной концентрации  $a(T)$  определялась на основе экспериментальных данных равновесной диаграммы состояния системы титан-алюминий [5].

В результате структурной и параметрической идентификации равновесной концентрации в расплаве как функции температуры в [4] была предложена логарифмическая функция следующего вида:

$$a(T) = 99944,758 - 44426,468 \ln(T) + 6588,649 \ln(T)^2 - 325,684 \ln(T)^3 \quad (2)$$

### Вычислительный эксперимент

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (1), дополненная температурной зависимостью (2) и соответствующими начальными условиями легла в основу вычислительного эксперимента по изучению термокинетической эволюции процессов контактного плавления и инициированного им синтеза промежуточного соединения.

Нелинейность функции (2) приводит к нелинейности термокинетической модели процесса в целом, что не позволяет получить решение данной системы аналитическими методами. Поэтому в качестве основного метода решения применен численный метод Рунге-Кутты 4 порядка.

Результаты расчетов представлены на рис. 1-2. Следует обратить внимание на наличие характерного латентного периода на ранних стадиях процесса, когда температура падает до определенного значения, после чего поднимается.

Его существование просматривается практически на всех термокинетических зависимостях, независимо от существования стадии самообострения процесса.

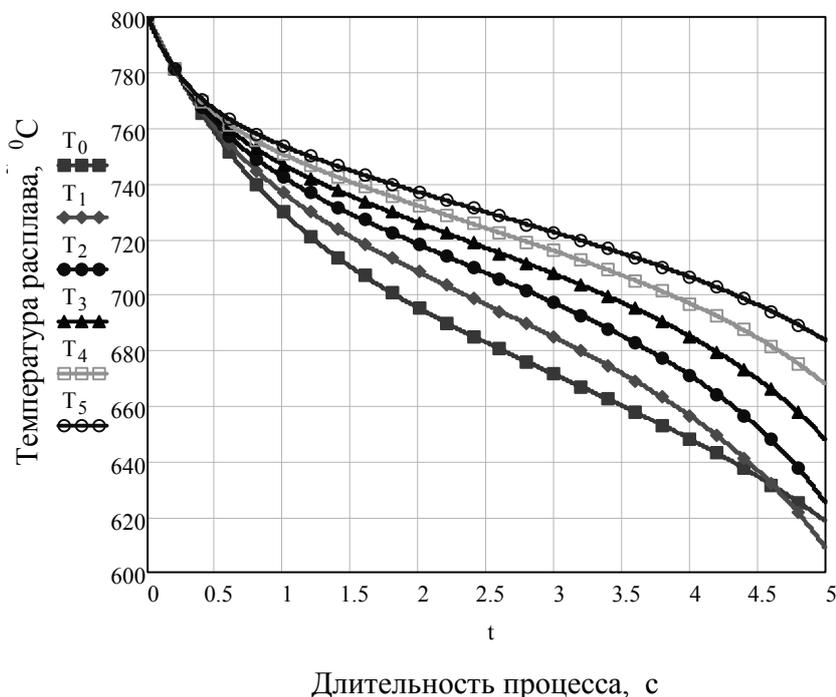


Рис. 1. Термокинетика начальной стадии контактного взаимодействия в системе Ti-Al при значении констант  $k_1=0.5, 1, \dots, 3$ ;  $k_2=1$

Полученные в результате вычислительного эксперимента результаты показывают синергетический характер теплового поведения реакционной системы как следствия конкуренции, по крайней мере, на начальной стадии, двух процессов:

плавления и растворения тугоплавкого компонента в расплаве происходящего с поглощением тепла и экзотермической реакции синтеза интерметаллического соединения.

При уменьшении константы скорости реакции также наблюдаются существование видимого периода рассеяния энергии в связи с превалирующим на первой стадии процессом растворения.

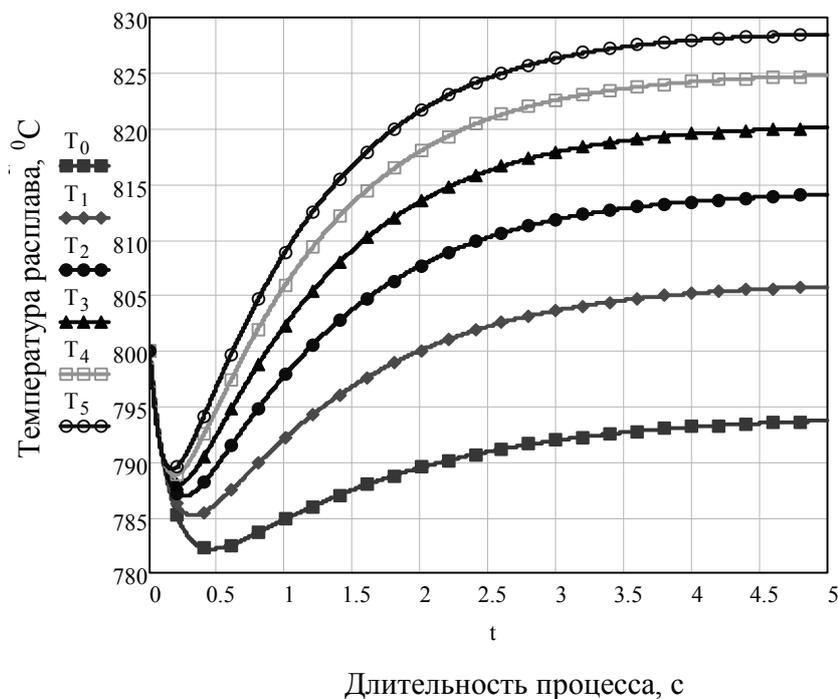


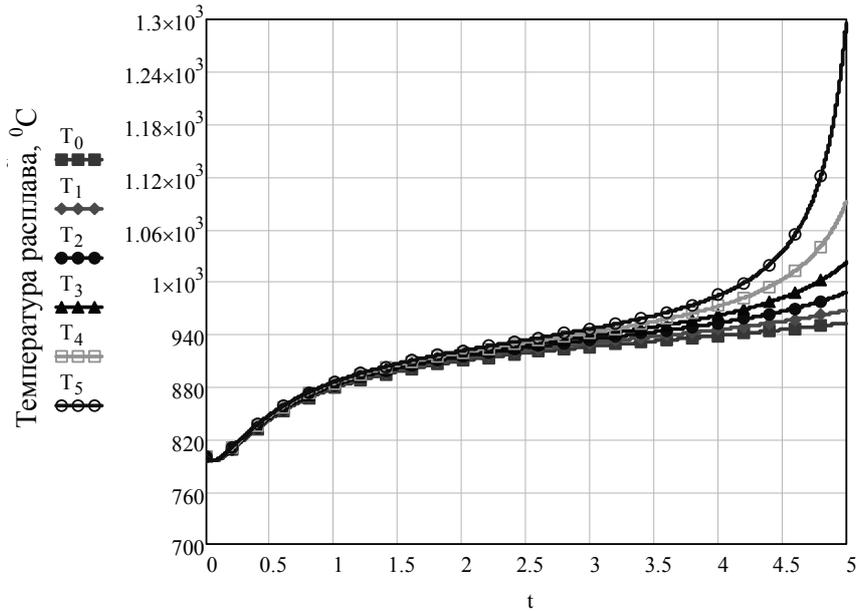
Рис. 2. Термокінетика початкової стадії контактної взаємодії в системі Ti-Al при значенні констант  $k_1=4, 5 \dots 9$ ;  $k_2=2$

При збільшенні швидкості реакції синтезу спостерігається суттєве збільшення температури расплаву і, звичайно, зростає і концентрація титану в ньому в зв'язі з збільшенням її рівноважного значення.

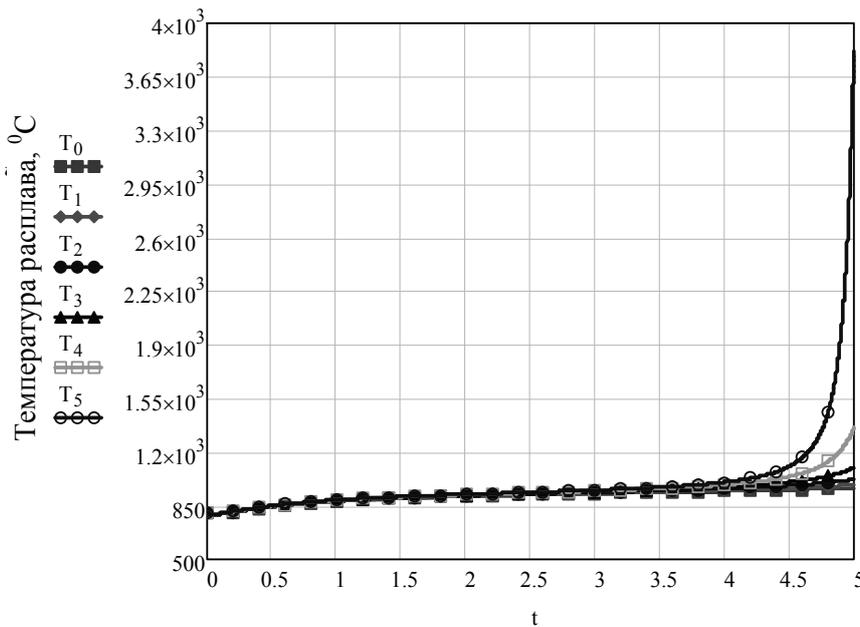
Таким чином, можна зробити висновок, що змінюючи швидкості процесів розчинення твердого компонента в расплаві, реакції синтезу можна керувати термокінетичним поведінням системи.

В процесі дослідження термокінетики початкової стадії контактної взаємодії в системі Ti-Al на основі математичної моделі (1)-(2) при певних значеннях констант швидкостей процесів проявилась тенденція різкого зростання значень температур расплаву (см., напр. рис. 3,б по порівнянню з рис. 3,а).

Таке поведіння характерно для протікання реакційного екзотермічного процесу взаємодії в режимі самообострення або так званого «теплого вибуху» і, як правило, спостерігається достатньо часто.



а) Длительность процесса, с



б) Длительность процесса, с

Рис. 3. Термокинетика начальной стадии контактного взаимодействия  
в системе Ti-Al

а) – для значений констант  $k_1=12.5, 13 \dots 15$  и  $k_2=4.1$ ;

б) – для значений констант для значений констант  $k_1=12.5, 13 \dots 15$  и  $k_2=4.16$

Наличие таких участков на расчетных термокинетических зависимостях может быть объяснено нелинейной зависимостью изменения равновесной концентрации растворяющегося тугоплавкого компонента в перитектическом расплаве. Данные результаты свидетельствуют о коллективном вкладе всех процессов, происходящих в физико-химической системе при синтезе интерметаллидов. Кроме того режим

самообострения обусловлен не Аррениусовской зависимостью констант скорости реакций, а нелинейной зависимостью от температуры равновесной концентрации тугоплавкого компонента в расплаве. Поэтому при синтезе интерметаллидов следует особенно осторожно подходить к выбору режимов проведения процесса для систем, где равновесная концентрация тугоплавкого компонента весьма нелинейно зависит от температуры.

### **Выводы**

Полученные результаты позволяют целенаправленно подойти к вопросу создания управляемых и безопасных технологий получения сплавов, сварки и пайки материалов, реакционного спекания и синтеза интерметаллических соединений.

Дальнейшее развитие математической модели, методов и средств ее решения позволит установить области значений параметров, которые обеспечивают безопасное проведение названных технологических процессов и дают возможность решения обратных задач.

В частности, открывается возможность по экспериментальным термокинетическим зависимостям установить трудноопределяемые параметры процессов (константы скорости растворения твердых компонентов в перитектической жидкости и константы реакций синтеза интерметаллических соединений).

### **Литература**

1. *Скорород В.В.* Формирование основ термохимической кинетики гетерогенных процессов в порошковых реагирующих системах [Текст] / Скорород В.В., Солнцев В.П. // Порошковая металлургия 2009.- №7/8.- С.48 - 58.
2. *Солнцев В.П.* Термохимическая кинетика гетерогенных процессов в порошковых системах различной физико-химической природы [Текст] / В. П. Солнцев, В. В. Скорород, Т. А. Солнцева // Космический вызов 21 века. Химическая и радиационная физика. Под ред. Ассовского И.Г.- М:ТОРУС ПРЕСС, 2011.- Т.4. – С.170-174
3. *Солнцев В.П.* Термокинетическая модель и механизм реакционного взаимодействия, инициированного перитектическим плавлением [Текст] / В.П.Солнцев, В.В.Скорород // Доповіді НАНУ - 2009 - №11 - С. 91-97.
4. *Солнцев В.П.* О синергетическом механизме теплового взрыва при синтезе интерметаллидов [Текст] / В.П. Солнцев, А.М. Шахновский, К.Н. Петраш, В.В. Скорород // Сборник трудов XXVII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях - ММТТ-27». –22 – 24 апреля 2014 г. – г. Саратов (в печати)
5. *Корнилов И.И.* Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение [Текст] / И.И. Корнилов. - М.:Наука, 1975. - 310 с.