

ПРОЦЕДУРА РАСПОЗНАВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПО ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ МНОГОМАСШТАБНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СВ-СИНТЕЗА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

В.И. Иордан, Д.А. Мершалов

Алтайский государственный университет
г. Барнаул

Государственная академия специалистов инвестиционной сферы (филиал)
г. Новосибирск

Статья посвящена математической модели волновой динамики горения в процессе СВС в гетерогенных системах с распознаванием интерметаллических фаз.

Ключевые слова: СВС, гетерогенные системы, горение.

Введение

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), сопровождающийся процессом горения в гетерогенной порошковой смеси различных компонентов (металлов и/или неметаллов), характеризуется многообразием различных элементарных процессов, происходящих на микро-, мезо- и макроуровнях структурной и функциональной иерархии гетерогенной системы.

Подход многомасштабного предсказательного моделирования подразумевает концепцию «сквозного» описания и классификации структур и заключается в реализации иерархического рассмотрения взаимосвязей «структура-свойства» на различных уровнях структурной и функциональной иерархии систем. Использование многомасштабного подхода в процессе моделирования позволяет корректно учитывать влияние явлений и элементарных процессов, происходящих на нано-, микро- и мезоуровнях структурной и функциональной иерархии гетерогенных систем, на явления и процессы, происходящие на ее макроуровне и, тем самым, достовернее и количественно точнее определять (предсказывать) структуру и свойства целевых продуктов СВ-синтеза. Необходимо отметить, что без применения математических моделей со сложной функциональностью и высокопроизводительных суперкомпьютерных вычислительных технологий на этапе моделирования структурно-фазовых превращений для предсказания свойств продуктов СВ-синтеза реализация многомасштабного предсказательного моделирования немыслима со всей очевидностью.

Цель настоящей работы – показать

важность учета комплекса многофазности (по диаграмме состояния и схеме химических реакций образования и распада интерметаллических фаз) и неоднородности структуры упаковки частиц в реагирующей гетерогенной смеси на различных ее уровнях гетерогенности для построения и адекватного использования математической модели в задаче анализа динамики структурных и фазовых превращений в процессе СВ-синтеза.

Описание динамики процесса СВ-синтеза во всем объеме порошковой смеси соответствует макроскопическому масштабу гетерогенности, мезоскопический масштаб проявляет себя в физико-химических явлениях на отдельных частицах и агломератах, микроскопический учитывается на «контактных пятнах» - на участках поверхностей частиц (в большей степени, на «наноразмерных» участках), на которых инициируется «топохимическая» реакция СВ-синтеза.

При построении математической модели волновой динамики горения учет макроскопического и мезоскопического масштабов, хотя и представляет собой некоторые трудности, но вполне реализуем. В процессе численных экспериментов практическое большинство моделей, опубликованных в различных источниках, используют подход «сплошной» среды с осредненными параметрами, хотя на самом деле порошковая смесь представляет собой пористую пространственно неоднородную среду с определенной структурой упаковки частиц-реагентов в смесях. Эти модели, используя лишь основные осредненные параметры, сопоставляемые с опытными дан-

ными, такие как средняя глубина превращения, средняя температура, средний размер частиц, средняя величина избыточной энергии и другие, тем самым, достигают достоверности модельных представлений лишь в макроскопическом приближении. Прямой учет мезоскопического масштаба при построении математической модели волновой динамики горения должен опираться на различие теплофизических свойств отдельных частиц (или агломератов частиц) в каждой пространственно-временной точке волны горения с учетом структурных и фазовых превращений.

В предлагаемом подходе для того, чтобы учесть мезоскопический и микроскопический масштабы гетерогенности смеси, для численных расчетов по традиционной модели горения в виде уравнений теплопроводности и кинетики химического взаимодействия отдельных частиц и агломератов с учетом их гистограмм распределения по размерам, предварительно генерируется и сохраняется в памяти «псевдослучайная» реализация пространственно-распределенной структуры упаковки этих частиц. В процессе компьютерного моделирования информация о сгенерированной структуре сохраняется в справочной базе данных программы, и она позволяет корректно учитывать значения теплоемкости, плотности, теплопроводности и других параметров компонентов смеси в текущей пространственно-временной точке расчетной области. С учетом внутренних источников тепловыделения в химической реакции СВ-синтеза и теплообмена с внешней средой уравнения теплопроводности (1) и кинетики химического взаимодействия реагентов (3) можно записать следующим образом [1]

$$\frac{\partial}{\partial t}(c \cdot \rho \cdot T) = \text{div}(\lambda \cdot \text{grad}(T)) + f(T) \quad (1)$$

$$f(T) = Q \cdot \rho \cdot k(T) \cdot \varphi(\eta) \cdot f(S) + \alpha \cdot (T - T_0) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k(T) \cdot \varphi(\eta) \cdot f(S) \quad (3)$$

где $T = T(x, y, z, t)$ – температура в текущей расчетной пространственной точке порошковой смеси в момент времени t ; $c = c(x, y, z, T(x, y, z, t))$ – удельная теплоемкость и $\rho = \rho(x, y, z, T(x, y, z, t))$ – плотность порошковой смеси, пространственное распределение компонентов которой смоделировано с учетом их гистограмм распределения по размерам; $Q = Q(x, y, z, T(x, y, z, t))$ – тепловой эффект реакции на единицу массы продукта, зависящий от стехиометрического состава компонентов в окрестности расчет-

ной точки (от энергии тепловыделения той схемы реакции, в которой образуется соответствующее данной стехиометрии и температуре определенное интерметаллическая фаза согласно диаграмме состояния системы компонентов); $\lambda = \lambda(x, y, z, T(x, y, z, t))$ – теплопроводность материала частицы (компонента смеси), покрывающей текущую расчетную точку; T_0 – температура внешней среды; $\eta = \eta(x, y, z, t)$ – глубина химического превращения (массовая доля продукта по отношению к массе реакционной смеси и продукта); $S(x, y, z, T(x, y, z, t))$ – площадь реакционной контактной межфазной поверхности частиц (агломератов) в окрестности расчетной точки; α – коэффициент, учитывающий теплототери во внешнюю среду.

Первое слагаемое в правой части уравнения (2) представляет собой функцию источника тепловыделения в ходе химической реакции СВ-синтеза, в которой константа химической реакции (температурно-активационная функция) определяется выражением

$$k(T) = k_0 \exp(-E/(RT)) \quad (4)$$

где k_0 – предэкспонент, а E – энергия активации реакции, определяемая законом Аррениуса. Аналогично тепловому эффекту $Q = Q(x, y, z, T(x, y, z, t))$ энергия активации $E = E(x, y, z, T(x, y, z, t))$ соответствует определенной фазе продукта (разновидности интерметаллидов) согласно диаграмме состояния системы с учетом процентного соотношения массовых долей компонентов смеси и температуры в расчетной точке. Кинетическую функцию $\varphi(\eta)$ можно представлять известным классом функций

$$\varphi(\eta) = \frac{\exp(-m \cdot \eta)}{\eta^\beta} \cdot (1 - \eta)^n \quad (5)$$

для трех случаев: 1) $\beta \neq 0, m = n = 0$ (степенной закон); 2) $m \neq 0, \beta = n = 0$ (экспоненциальный закон); 3) $n \neq 0, \beta = m = 0$ (гомогенная кинетика). В первых двух случаях (когда масштаб гетерогенности превышает молекулярно-кинетический размер порядка 1 нм) кинетическая функция определяется диффузионным торможением через слой продуктов, в последнем случае (с уменьшением масштаба гетерогенности) – определяется гомогенной кинетикой реакции (скорость реакции контролируется собственно химической реакцией).

Численное решение уравнений (1)-(3) реализуется сеточными вычислениями, ис-

пользующимися в комбинации с методом прогонки «экономичные» неявные схемы двуциклического расщепления на основе схемы Кранка-Николсона, которые имеют второй порядок точности по времени, абсолютно устойчивы и экономичны. Ускорение вычислений достигается использованием МВС с распределенной памятью в сочетании с принципом «геометрического параллелизма», который предполагает проведение декомпозиции расчетной области на равные (по числу узлов сетки) подобласти соответственно числу процессоров.

До сих пор не существует удовлетворительных подходов для определения безразмерной функции $f(S)$, характеризующей влияние на интенсивность химического превращения площади реакционной межфазной поверхности контактирующих частиц в окрестности расчетной точки. Для определения площади S межфазной поверхности частиц и агломератов используется математический аппарат теории вероятности, который оперирует осредненными оценками «эффективных» размеров частиц. Однако локальная структура упаковки частиц в окрестности расчетной точки (в агломератах) существенно влияет на изменение скорости реакции в данной локальной области (в локальной области с высоким значением S реакция может кратковременно протекать по механизму «теплого взрыва» и как следствие на термограмме может наблюдаться кратковременный резкий «пик» температуры – «сверхадиабатическая» температура реакции).

В предлагаемом подходе при оценивании площади S и функции $f(S)$ в расчетах используется «псевдослучайная» реализация пространственно-распределенной структуры упаковки частиц, позволяющая учесть мезоскопический и микроскопический масштабы гетерогенности.

Структура слоя продуктов взаимодействия подтверждает сложность и неоднозначность процессов, протекающих на границе раздела компонентов. Строгой теории диффузионного взаимодействия между твердым и жидким металлами в настоящее время не существует. В расчетах используется подход [2], имеющий хорошую перспективу, и в котором дано описание кинетики роста интерметаллических фаз в пределах мезоячейки.

Кроме того, в предлагаемой модели учитываются схемы химических реакций, в соответствии с которыми в окрестности расчетной точки корректно учитывается образование и распад интерметаллических соединений, для

которых известны экспериментальные данные по тепловому эффекту и энергиям активации реакций.

Процесс распознавания интерметаллических фаз производится по диаграмме состояния системы компонентов смеси с учетом текущей температуры и относительных массовых долей компонент в окрестности расчетной точки с помощью программной процедуры.

Предварительно диаграммы состояний различных систем компонентов смесей сканируются и их изображения сохраняются в справочной базе данных программного комплекса в определенном графическом формате с учетом шкалы градаций «серого» (Grayscale). Далее, например, с помощью программы Photoshop на изображении диаграммы состояния удаляются «лишние» детали: прямые линии «масштабной сетки» и другие надписи (рис. 1). В результате этих действий на изображении диаграммы состояния останутся на белом фоне лишь кривые линии (черные точки с нулевой градацией) – границы областей, каждая из которых соответствует определенной интерметаллической фазе (рис. 1).

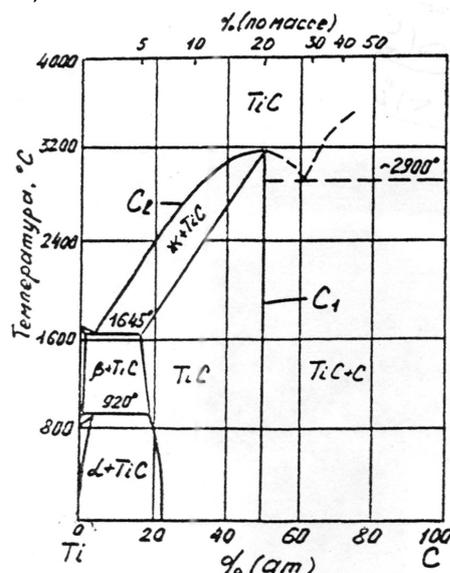


Рисунок 1 – Изображение диаграммы состояния системы Ti - C

В соответствующем модуле программного комплекса для определения уравнений границ областей каждой интерметаллической фазы выполняются следующие этапы обработки графических файлов:

1. Определяется область графических данных в файле и последовательное их считывание с декодированием позволяет определить и запомнить в массивах целочислен-

ПРОЦЕДУРА РАСПОЗНАВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПО ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ МНОГОМАСШТАБНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СВ-СИНТЕЗА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

ные координаты (номера строк и столбцов) «черных» точек каждой кривой.

2. Маркируя с помощью курсора (мыши) отдельные «реперные» точки фазовых переходов (рис. 1) на этих кривых с известными значениями температуры T_0 и концентрации C_0 , определяются масштабные коэффициенты преобразования целочисленных координат всех точек кривых в соответствующие значения температуры и концентраций (в системе СИ). После чего массивы с целочисленными координатами точек кривых (границ областей) пересчитываются с учетом найденных масштабных коэффициентов в соответствующие значения температур и концентраций (в системе СИ).

3. На основе пересчитанных массивов производится аппроксимация выделенных на изображении диаграммы состояния кривых (границ областей) в виде алгебраических многочленов $T_0=f(C_0)$. Как видно из рис. 1, в силу «плавного» монотонного характера кривых, степень многочлена достаточно ограничить невысоким порядком (не более 3).

4. Исходя из структуры расположения кривых, с помощью несложного алгоритма «ветвлений» определяется попадание расчетной точки в область той или иной интерметаллической фазы.

Для приведенного на рис. 1 примера диаграммы состояния системы Ti – C границы областей в результате работы модуля программного комплекса получились следующими:

- 1) Границы α -фазы: $C_0 \geq 0$, $T_0 \geq 0$, $T_0 \leq 920$, $T_0 \geq 133.4907 + 207.8527 * C_0$.
- 2) Границы $(\alpha + \text{TiC})$ -фазы: $T_0 \geq 0$, $T_0 \leq 920$, $T_0 \leq 133.4907 + 207.8527 * C_0$, $T_0 \leq 592.73 * (-C_0 + 23.1)^{0.315}$.
- 3) Границы β -фазы: $T_0 \leq 1640$, $T_0 \geq 920$, $C_0 \geq 0$, $T_0 \geq -299.7976 + 954.2866 * C_0$.
- 4) Границы $(\beta + \text{TiC})$ -фазы: $T_0 \geq 920$, $T_0 \leq 1640$, $T_0 \leq 5491.4444 - 233.8907 * C_0$, $T_0 \leq -299.7976 + 954.2866 * C_0$.
- 5) Границы $(\text{Ж} + \beta)$ -фазы: $T_0 \geq 1640$, $T_0 \leq 2400$, $C_0 \geq 0$, $C_0 \leq 50$, $T_0 \geq 1425.1935 + 44.5662 * C_0 + 0.4334 * C_0^2 - 0.0124 * C_0^3$.
- 6) Границы Ж -фазы: $T_0 \geq 2400$, $T_0 \leq 3200$, $C_0 \geq 0$, $C_0 \leq 50$, $T_0 \geq 1425.1935 + 44.5662 * C_0 + 0.4334 * C_0^2 - 0.0124 * C_0^3$.
- 7) Границы $(\text{Ж} + \text{TiC})$ -фазы: $T_0 \geq 1640$, $T_0 \geq 778.6249 + 48.4885 * C_0$, $T_0 \leq 1425.1935 + 44.5662 * C_0 + 0.4334 * C_0^2 - 0.0124 * C_0^3$.

8) Границы $(\text{TiC} + \text{C})$ -фазы: $C_0 \geq 50$, $C_0 \leq 100$, $T_0 \leq 2900$, $T_0 \geq 0$.

9) Границы TiC -фазы: $C_0 \geq 0$, $C_0 \leq 100$, $T_0 \geq 0$, $T_0 \leq 4000$.

Заключение

В качестве резюме отметим, что предложенная математическая модель волновой динамики горения в процессе СВ-синтеза материалов является попыткой обобщения и комплексного использования известных подходов моделирования различных процессов, происходящих в ходе СВ-синтеза, позволяющих рассчитывать не только макроструктуру, но и более «тонкую» структуру волновой динамики процесса горения и структурообразования продуктов СВ-синтеза. Модель включает в себя многообразие различных элементарных процессов, происходящих на микро-, мезо- и макроуровнях структурной и функциональной иерархии гетерогенной системы: теплопроводность, кинетику химического взаимодействия реагентов с учетом неоднородности площади реакционной межфазной поверхности, учитывает схемы химических реакций образования и распада интерметаллических фаз с учетом диаграммы состояния системы реагентов, диффузионное взаимодействие фаз, описывающих кинетику роста интерметаллических фаз.

Несомненно, важным этапом многомасштабного предсказательного моделирования процесса СВ-синтеза в гетерогенных системах является и процедура распознавания интерметаллических фаз по диаграмме состояния системы реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иордан В.И. Концептуальный подход и комбинированная модель волновой динамики горения с учетом комплекса структурных и многофазных превращений при СВ-синтезе интерметаллических фаз в гетерогенных системах. / Известия Алтайского государственного университета. Серия Физика. - 2011. - № 1/2(69). - С. 154-158.
2. Ковалев О.Б. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия. / О.Б. Ковалев, В.А. Неронов // Физика горения и взрыва. - 2004. - Т. 40, № 2. - С. 52-60.

Иордан Владимир Иванович, к.ф.-м.н., доцент, тел.: (3852) 38-07-51, e-mail: jordan@phys.asu.ru; Мершалов Денис Александрович – начальник вычислительного центра.