

О.М. Рymar

## ПОРІВНЯННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ОЦІНОК СИСТЕМИ Ni-Al НА ПОЧАТКОВИХ ЕТАПАХ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ

*У роботі представлені результати феноменологічного моделювання наявності або відсутності контактного плавлення у системі Ni-Al методом Calphad. Побудовано концентраційні залежності термодинамічного потенціалу Гіббса. Побудовані метастабільні фазові діаграми для рідкого та твердого нікель-алюмінієвого розчину у припущенні, що на ранніх стадіях всі інші інтерметалідні фази пригнічені. На основі правила паралельних дотичних знайдені стимули зародкоутворення інтерметалідних фаз із рідкого розчину. При цьому вважалось, що інтерметаліди виникають за механізмом виділення із рідкого розчину.*

**Ключові слова:** Calphad, метастабільна фазова діаграма, контактне плавлення, стимул зародкоутворення, правило паралельних дотичних

### Вступ

На сьогоднішній день система нікель-алюміній знайшла напрочуд широке застосування при дослідженні явища СВС (Самопоширюваний високотемпературний синтез). Встановлено, що методика приготування плівок (швидкість атомів у потоці напилення, густина потоку, температура підкладки), а також період і товщина мультишарів впливають на швидкість розповсюдження фронту горіння, температуру та фазовий склад. При ізотермічних реакціях у цій системі найчастіше спостерігається послідовність утворення рівноважних фаз із збільшенням частки нікелю ( $Al_3Ni \dots Ni_3Al$ ).

Знаючи температуру фронту горіння і його швидкість, ми можемо знайти відповідне застосування плівок у тій чи іншій галузі промисловості.

Досліджуючи систему Ni-Al методом Calphad ми помітили, що використання різних статей для термодинамічної оцінки даної системи дає зовсім різні результати: згідно джерел [1-3], ми можемо спостерігати явище контактного плавлення в системі нікель-алюміній навіть при кімнатних температурах, а за результатами джерела [4] воно відсутнє. Оксидні плівки на поверхні нікелю та алюмінію відсутні. Різниця у результатах полягає не у математичній моделі, яка описує термодинаміку процесу (вони однакові), а у підгоночних даних, які вносять вклад у надлишкову енергію Гіббса [5, 6] (яка пов'язана із урахуванням неідеальності кристалічної ґратки).

Наше дослідження зумовлене тим, що на даному етапі незрозуміло, яким термодинамічним даним можна вірити і використовувати їх для подальших термодинамічних оцінок бінарної системи Ni-Al, а які ми повинні відкинути на ранніх стадіях досліджень.

### Опис модельних розрахунків:

Молекулярно-динамічними дослідженнями Ф. Бараса і О. Політано [7] було встановлено, що додавання нікелю до чистого алюмінію понижує температуру плавлення останнього.

Згідно з термодинамічними даними [1] температура плавлення такого розчину приблизно рівна 700 К, тоді як чистий алюміній плавиться при 933 К. Враховуючи цей факт, ми можемо припустити, що навіть на стадії приготування плівок за різними

методиками на контактні нікель-алюмінієвої пари існує рідкий прошарок, із якого можуть осаджуватися інші інтерметаліди.

Щоб перевірити валідність отриманих кривих енергій Гіббса та метастабільних фазових діаграм було використано програмне забезпечення Pandat, та відповідні термодинамічні дані [3, 4].

### Порівняння результатів термодинамічних оцінок системи Ni-Al:

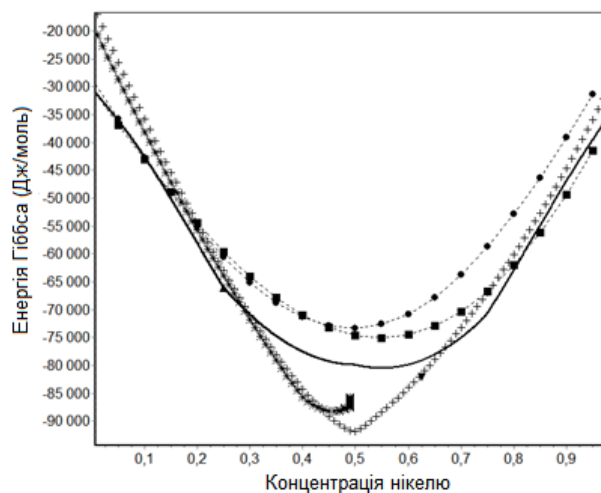


Рис. 1. Залежність потенціалу Гіббса (на один моль) від концентрації нікелю при 800 К: ● – для рідкого розчину; ■ – для твердого розчину; ▲ – для стехіометричної фази  $Al_3Ni$ ; ▼ – для стехіометричної фази  $Al_3Ni_5$ ; — (суцільна) – для фази  $Ni_3Al$ ; + – для фази  $NiAl$ ; \* – для фази  $Al_3Ni_2$ .

Спираючись на дані, представлені у статті [1], ми побудували залежності термодинамічного потенціалу від концентрації нікелю (див. рис. 1) для всіх інтерметалідних фаз. Можна побачити, що крива для рідкого розчину при 800 К проходить нижче за криву твердого розчину у певному інтервалі концентрацій. Базуючись на результатах отриманих у статті [5], можна побачити, що контактне плавлення відбувається при 700 К в інтервалі концентрацій близькій до 0.3 с<sub>ni</sub> (концентрація нікелю).

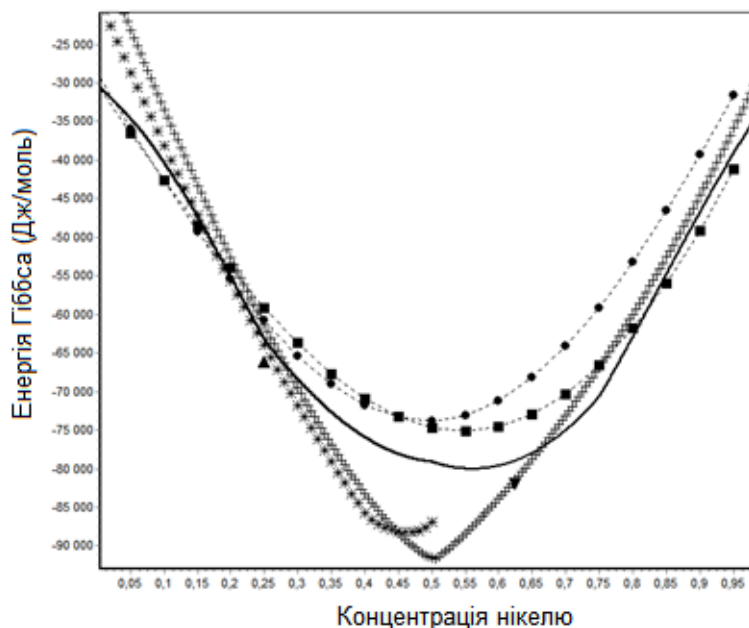


Рис. 2. Залежність потенціалу Гіббса (на один моль) від концентрації нікелю при 800 К.

Користуючись даними, які представлені у статті [2], ми помітили, що явище контактного плавлення також можна спостерігати (див. рис. 2), але при температурі, яка рівна 625 К, що на 75 К нижче від результату отриманого у попередній статті.

Згідно даних статті [3] метастабільне контактне плавлення (див. рис. 3) можна спостерігати навіть при кімнатній температурі.

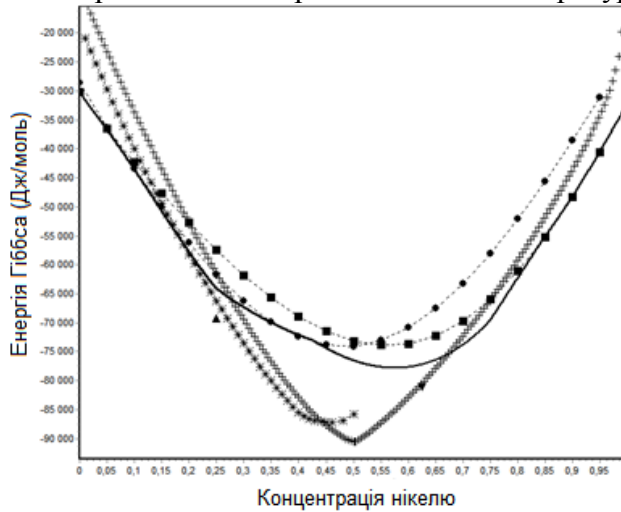


Рис. 3. Залежність потенціалу Гіббса (на один моль) від концентрації нікелю при 800 К.

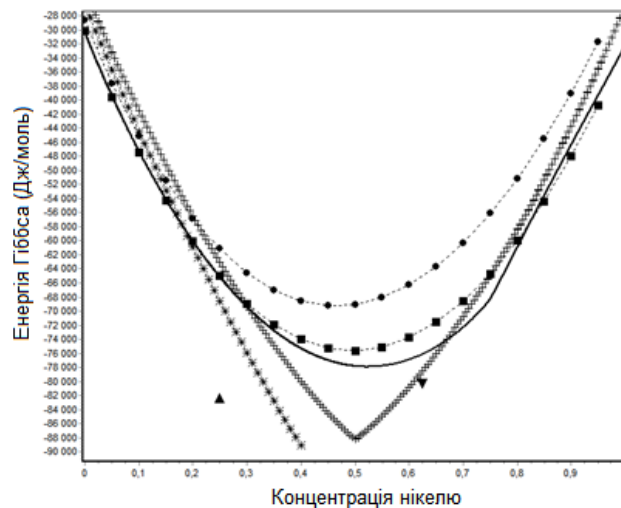


Рис.4. Залежність потенціалу Гіббса (на один моль) від концентрації нікелю при 800 К.

Відповідно до даних джерела [4] явища контактного плавлення взагалі не спостерігається, про що свідчить проходження кривої рідкого розчину над кривою твердого розчину при температурах вищих 900 К (див. рис. 4).

#### Розрахунок метастабільних фазових діаграм:

Використовуючи правило спільної дотичної,

$$\frac{\partial g_{\alpha}(c_{\alpha})}{\partial c_{\alpha}} = \frac{\partial g_{\beta}(c_{\beta})}{\partial c_{\beta}}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial g_{\alpha}(c_{\alpha})}{\partial c_{\alpha}} = \frac{g_{\beta}(c_{\beta}) - g_{\alpha}(c_{\alpha})}{c_{\beta} - c_{\alpha}}$$

були побудовані метастабільні (на ранніх стадіях всі інтерметалідні фази кінетично пригнічені) фазові діаграми:

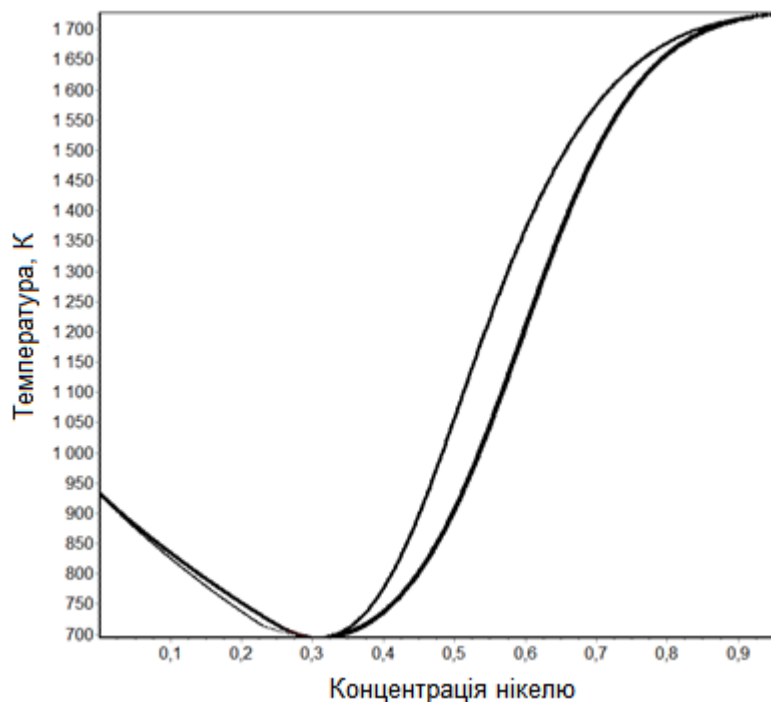


Рис. 5. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови пригнічення всіх інтерметалідних фаз (отримана згідно даних [1]).

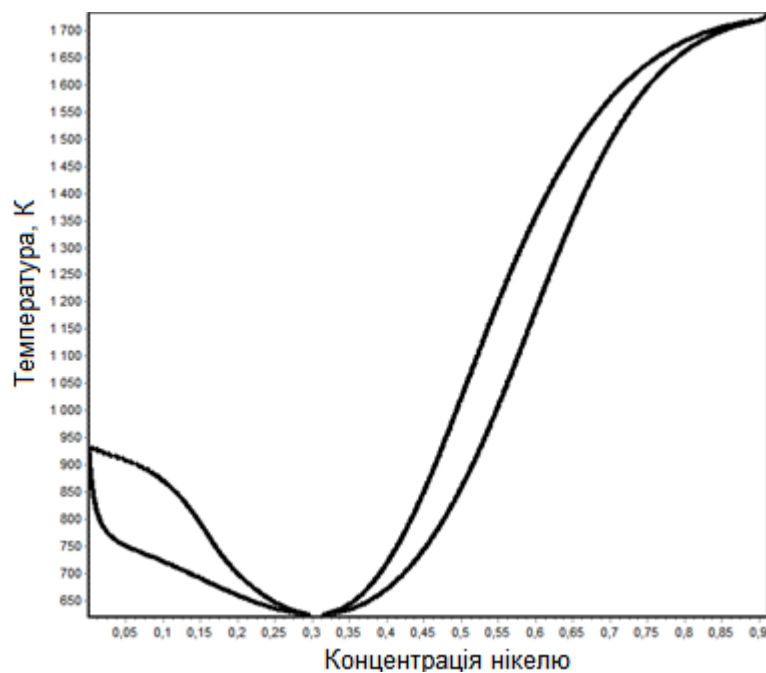


Рис. 6. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови пригнічення всіх інтерметалідних фаз (отримана згідно даних [2]).

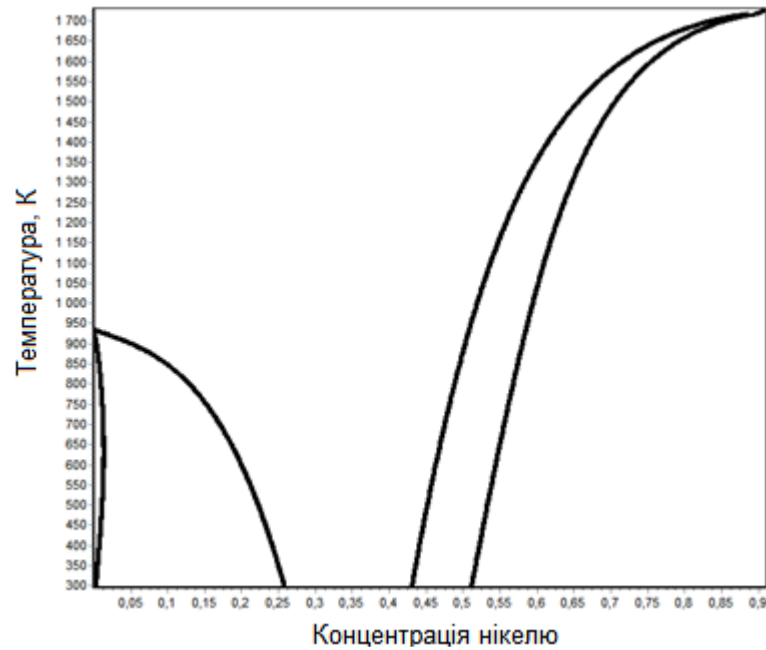


Рис. 7. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови пригнічення всіх інтерметалідних фаз (отримана згідно даних [3]).

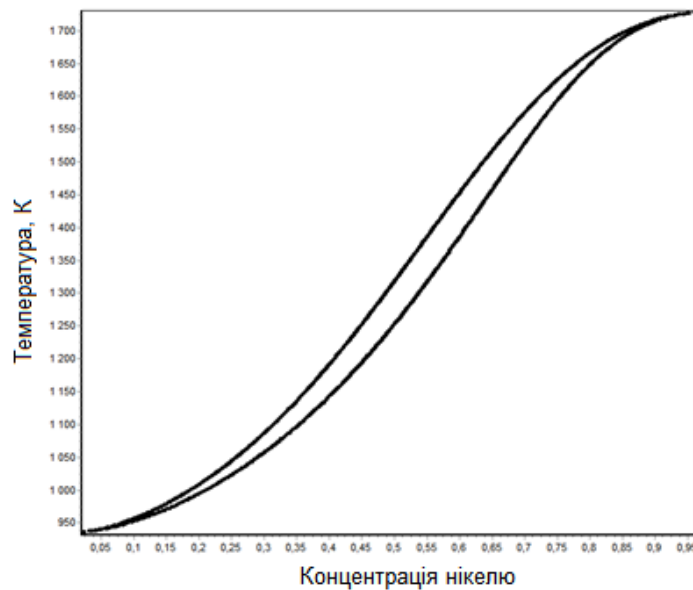


Рис. 8. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови пригнічення всіх інтерметалідних фаз (отримана згідно даних [4]).

#### Розрахунок стимулів зародкоутворення наступної фази:

На нашу думку, малоімовірно спостерігати контактне плавлення при кімнатній температурі. Тоді як при температурах близьких до 700 К явище контактного плавлення може відбуватись. У результатах Ф. Бараса і О. Політано [7] було помічено зниження температури плавлення алюмінію при додаванні до нього нікелю. Нами було вирішено перевірити яка друга фаза повинна виникнути із нікель-алюмінієвого розчину, після повного вичерпання алюмінію (який компонент буде вичерпаний, а який ні, залежить від початкової стехіометрії). Використовуючи результати, отримані із джерел [1, 2], ми знайшли стимули зародкоутворення для всіх інтерметалідних фаз із рідкого розчину.

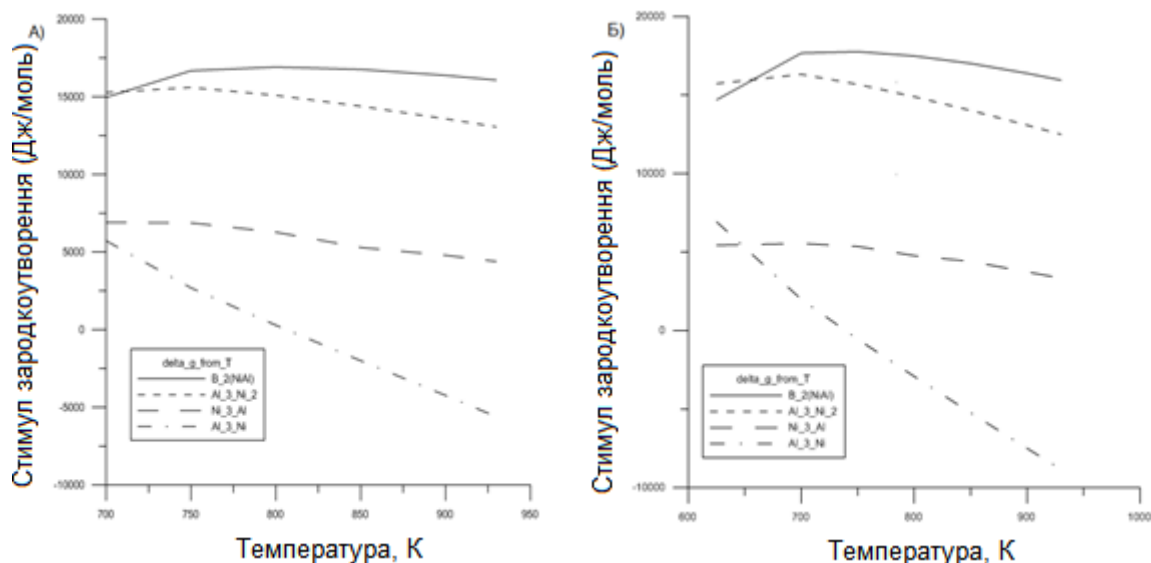


Рис. 9. Стимули зародкоутворення (Дж/моль) від температури К.

Згідно отриманих даних, стимул зародкоутворення найбільший для фази NiAl при температурі порядку 725 К (згідно даних [1], див. рис. 9А), і температурі порядку 625 К (згідно даних [2], див. рис. 9Б). Ці результати корелюють із результатами дослідження [5]. У статті [7] із молекулярно-динамічного дослідження даної системи також спостерігається утворення фази NiAl на нікелевій підкладці із рідкого чи аморфного розчину.

### Висновки

Використовуючи дані кожного джерела були побудовані метастабільні фазові діаграми в системі Ni-Al. Грунтуючись на гіпотезі про можливість контактного плавлення в системі Ni-Al ми провели порівняльні термодинамічні оцінки. Згідно джерел [1, 2], у даній системі можна спостерігати явище контактного плавлення при 700 та 625 К відповідно.

Згідно [3], рідкий нікель-алюмінієвий розчин може існувати навіть при кімнатних температурах.

Відповідно до [4] явище контактного плавлення взагалі не відбувається. При цьому плавлення алюмінію розпочинається при 933 К, про що свідчить перетин кривих рідкого і твердого розчину за даної температури.

Така суттєва різниця між результатами, які дають джерела [1-3] та [4] викликана тим, що всі термодинамічні дані «підганялися» під потрібну фазову діаграму [4], тоді як дані перших трьох джерел «підганялися» під бінарну діаграму стану Ni-Al.

Спираючись на джерела [1, 2] на основі правила паралельних дотичних були знайдені стимули зародкоутворення наступної фази з рідкого нікель-алюмінієвого розчину.

Результати, які були отримані на основі цих джерел досить непогано співпадають. Згідно цих даних, із рідкого розчину другою має з'явитися фаза NiAl. Якщо ця фаза буде кінетично пригніченою, то другою фазою має з'явитися фаза  $Al_3Ni_2$ . Якщо і ця фаза буде пригніченою, то другою має виникнути фаза  $Ni_3Al$ . Інакше, другою має виникнути фаза  $Al_3Ni$ .

### Подяки

Автор вдячний професору Гусаку А.М. за постановку задачі, консультації під час її розв'язання та обговорення результатів.

### Література

1. Huang W. A thermodynamic analysis of the Ni-Al system / W. Huang, Y. A. Chang // *Intermetallics*. – 1998. – Vol. 6. – P. 487–498.
2. Huang W. Thermodynamic properties of the Ni-Al-Cr system / W. Huang, Y. A. Chang // *Intermetallics*. – 1999. – Vol. 7. – P. 863–874.
3. Ansara I. Thermodynamic assessment of the Al-Ni system / I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas, B. Sundman // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – Vol. 247. – P. 20–30.
4. Ohtani H. Thermodynamic analysis of the Co–Al–C and Ni–Al–C systems by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach / H. Ohtani, M. Yamano, M. Hasebe // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. – 2004. – Vol. 28. – P. 177–190.
5. Безпальчук В. М. *Металлофизика и новейшие технологии* / В. М. Безпальчук, С. В. Марченко, О. М. Римар, О. О. Богатирьев, А. М. Гусак // *Металлофиз. Noveishie Tekhnol.* – 2015. – Т. 37, № 1. – С. 87–103.
6. Dinsdale T. SGTE data for pure elements / T. Dinsdale // *Calphad*. – 1991. – Vol. 15. – P. 317–425.
7. Rogachev A. S. Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils / A. S. Rogachev, S. G. Vadchenkova, F. Baras, O. Politano, S. Rouvimiv, N. V. Sachkova, A. S. Mukasyan // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 66. – P. 86–96

**Аннотация.** *О.М. Рымар. Сравнение термодинамических оценок системы Ni-Al на ранних стадиях зародышеобразования. В работе представлены результаты феноменологического моделирования наличия или отсутствия контактного плавления в системе Ni-Al методом Calphad. Построены зависимости термодинамического потенциала Гиббса от концентрации одного из компонентов системы. Построенные метастабильные фазовые диаграммы для жидкого и твердого никель-алюминиевого раствора в предположении, что на ранних стадиях все остальные интерметаллидные фазы подавлены. На основе правила параллельных касательных найдены стимулы зародышеобразования интерметаллидных фаз из жидкого раствора. При этом считалось, что интерметаллиды возникают по механизму выделения из жидкого раствора.*

**Ключевые слова:** Calphad, метастабильная фазовая диаграмма, контактное плавление, стимул зародышеобразования, правило параллельных касательных.

**Summary.** *O. M. Rymar. Comparison of the thermodynamic assessments of the Ni-Al system at the initial stage of nucleation. The paper presents the comparative results of the phenomenological modeling of the presence or absence of contact melting in the Ni-Al system using the Calphad method. Curves of the Gibbs thermodynamic potential versus nickel concentration were constructed.*

*Today the nickel-aluminum system has found a remarkably wide application in the study of SHS phenomena. It was found that the method of preparation of thin films (flow velocity, its density, temperature of substrate) thickness of the multilayers and their period affects on velocity of the front combustion, temperature and phase composition. At isothermal reactions in this system the order of formation equilibrium phases with increase in the share*

*of nickel are often observed ( $Al_3Ni \dots Ni_3Al$ ). Knowing the order of phase formation we can predict the physical properties of thin films. Investigating of the Ni-Al system by Calphad method it was observed that the use of different articles from thermodynamic evaluation of this system gives quite different results: according to sources [1], [2], [3], we can observe the phenomenon of contact melting even at room temperature, and on the results of the source [4] it is absent. It is considered that the oxide film on the surface of nickel and aluminum are absent. The difference in results is not in the mathematical model that describes the thermodynamics of the process (they are the same), but in adjustable the data that contribute excess to the Gibbs energy (which is associated with account imperfection of lattice).*

*By the molecular-dynamic research of the F. Baras and O. Politano it was found that the addition of nickel to pure aluminum reduces the melting point of the latter. According to the thermodynamic data [1] the melting temperature of the solution is approximately equal to 700 K, while pure aluminum melts at 933 K. According to this fact, we can assume that even at the stage of preparation of thin films by different methods liquid layer can exists from the beginning on the contact of nickel-aluminum pair.*

*Using data from each source a metastable phase diagrams were built for the comparison with each other. Based on the parallel tangents rules, the driving forces of intermetallic compounds nucleation from liquid nickel-aluminum solution were found. It was assumed that the intermetallic compounds appear by the mechanism of precipitation from the liquid solution.*

**Keywords:** Calphad, metastable phase diagram, contact melting, driving force of the nucleation, parallel tangents rule.

Одержано редакцією 30/10/2014

Прийнято до друку 15/11/2014