

О. М. Римар

ДОСЛІДЖЕННЯ КОНКУРЕНЦІЇ ФАЗ У СИСТЕМІ NI-AL НА РАННІХ СТАДІЯХ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ

У роботі представлена комп'ютерна модель для перевірки гіпотези про можливість метастабільного контактного плавлення за допомогою методу CALPHAD. Побудовано криві залежностей енергії Гіббса системи від концентрації нікелю. Базуючись на припущенні, що на ранніх стадіях зародкоутворення можливе кінетичне пригнічення стабільних інтерметалідних фаз, побудована метастабільна фазова діаграма. Досліджено кінетику росту рідкого прошарку нікель-алюмінієвого розчину.

Ключові слова: конкуренція фаз, контактне плавлення, CALPHAD, метастабільна фазова діаграма.

Вступ

Система Ni-Al широковідома високотемпературними фазами Ni_1Al_1 та Ni_3Al , на основі яких виготовляються різноманітні сплави. Також, дана система застосовується для дослідження явища СВС (Самопоширюваний високотемпературний синтез), яке має досить широке коло застосувань. СВС – це екзотермічна хімічна реакція, яка проходить у автохвильовому режимі і є наслідком впорядкування сплаву на атомарному рівні. При цьому виділення тепла локалізується у вузькому прошарку і передається до інших шарів півки за рахунок теплообміну. Характерними величинами, які в першу чергу досліджують у даному процесі є швидкість руху фронту та його температура.

У неопублікованих результатах французьких вчених Бараса (Florence Baras) та Політано (Olivier Politano) було помічено наступне, досить цікаве явище: додавання нікелю до чистого алюмінію призводить до пониження температури плавлення останнього. Гусаком А. М. було висунуто припущення, що на контакті чистих металів, Ni-Al пари, можна спостерігати явище контактного плавлення, тобто пониження температури плавлення алюмінію.

Якщо це припущення матиме місце, то ми із досить великою впевненістю можемо говорити про порядок фазоутворення у системі Ni-Al на ранніх стадіях при температурах нижчих, ніж температура плавлення чистого алюмінію (933 K).

Нікель-алюмінієві фольги виготовляються за допомогою послідовного напилення чистих металів один на один за допомогою різних методик. Встановлено, що швидкість та температура фронту СВС у однакових фольгах (однакові періоди та товщини напилених компонентів), які були виготовлені за допомогою різних методик, мають різні величини. Оскільки таке явище спостерігається, то можна припустити, що напилені різними методиками фольги мають різний фазовий склад уже після їх виготовлення. Спираючись на припущення можливості контактного плавлення, можна припустити, що першою фазою у системі Ni-Al виникне рідка фаза, а за нею інші інтерметалідні фази. Стає зрозуміло, що наявність тієї чи іншої фази, яка буде виникати із рідкої, прямо впливає на характер проходження явища СВС. Також, було помічено, що на фазовий склад фольги впливає початкове співвідношення товщин напилених металів.

Експериментально встановлено, що температура у фронті реакції сягає до двох тисяч градусів за Кельвіном. Явище СВС знайшло своє застосування при виготовленні

високотемпературних захисних покриттів, тугоплавких порошків, керамік та для зварювання металів.

Контактне плавлення:

Для ряду бінарних систем на їх діаграмах стану є точка евтектики, тобто точка, у якій співіснують три фази (рідка і дві фази у твердому стані). Під час дифузійного відпалу двох чистих металів, на бінарній діаграмі стану яких є точка евтектики, при температурі нижчій, ніж евтектична, можна спостерігати виникнення всіх проміжних фаз. При температурах вищих, ніж евтектична, але нижчих, ніж температури плавлення чистих металів повинні виникнути всі проміжні фази разом із рідкою. При цьому концентрації у сусідніх із рідкою фазах вважаються рівноважними.

Якщо нікель-алюмінієва фольга знаходиться у середовищі при температурі вищій ніж евтектична, але нижчій, ніж температура плавлення, можна зробити припущення, що із кінетичної точки зору найвигідніше буде утворення саме рідкої фази із подальшим розчиненням алюмінію. Як тільки алюміній вичерпається, будуть утворюватися інші проміжні фази, які є на діаграмі стану за даної температури. Як буде показано нижче, із термодинамічної точки зору (використовуючи метод CALPHAD) найвигіднішим буде утворення фази Ni_1Al_1 , оскільки крива для енергії Гіббса матиме найменше від'ємне значення з поміж інших фаз (це означає, що ймовірність її утворення є найбільшою). Конкуренція термодинаміки і кінетики зародкоутворення вимагає більш детальних досліджень, оскільки достовірно невідомо, що матиме більший вплив на ранніх стадіях нуклеації.

Метод CALPHAD – метод розрахунку фазових діаграм. Під рівноважною фазовою діаграмою розуміють графічне представлення складу хімічної системи від температури. Даний метод об'єднує всю експериментальну інформацію про фазові рівноваги та всю термодинамічну інформацію, яка була отримана при проведенні теплофізичних досліджень. Потім, під цей набір термодинамічних даних підбирається математична модель, яка містить різні параметри, які можна «підганяти», для адекватного опису поведінки фази.

Як тільки для всіх фаз побудовані математичні моделі і підібрані параметри, відбувається перерахунок всієї фазової діаграми. Потужність цього методу в тому, що він дає можливість передбачати перетворення метастабільних фаз у стабільні і навпаки, а також знаходити їх термодинамічні властивості, інформація про які експериментально не встановлена (наприклад, другу похідну по концентрації від потенціалу Гіббса, а значить, і термодинамічний множник).

Потенціал Гіббса системи для рідкої і твердої фаз описується наступною залежністю:

$$G_0^{liq, fcc} = c_{Al} G_{Al}^0 + c_{Ni} G_{Ni}^0 + RT(c_{Al} \ln(c_{Al}) + c_{Ni} \ln(c_{Ni})) + \\ + c_{Ni} c_{Al} \left[{}^0L + {}^1L * (c_{Al} - c_{Ni}) + {}^2L * (c_{Al} - c_{Ni})^2 \right] + RT \ln(B_0 + 1) g(\tau), \quad (1)$$

c_{Al}, c_{Ni} - відповідно мольна концентрація алюмінію та нікелю у системі. R, T – універсальна газова стала та абсолютна температура відповідно. B_0 - середній магнітний момент на атом. Останній доданок у цій формулі відповідає за магнітний вклад у потенціал Гіббса у твердому стані. Для рідкої фази останній доданок приймається рівним нулю. Функції $L^{0,1,2}$ та $g(\tau)$ можна взяти безпосередньо із статті [1].

Фази Al_3Ni та Al_3Ni_5 - вважаємо стехіометричними, тобто інтервал концентрацій у якому існують ці фази є дуже вузьким, так що залежності потенціалів Гіббса від концентрацій для цих фаз є просто точками.

Потенціал Гіббса для цих двох фаз описується наступною залежністю:

$${}^0G^{Al_iNi_j} = a {}^0G_{Al}^{fcc} + b {}^0G_{Ni}^{fcc} + A + BT, \quad (2)$$

Вигляд функції для потенціалу Гіббса фази Ni_3Al :

$$\begin{aligned} {}^0G^{AlNi_3} = & c_{Al} {}^0G_{Al}^{fcc} + c_{Ni} {}^0G_{Ni}^{fcc} + x_{Al}^* x_{Ni}^{**} \Delta {}^0G_{Al:Ni}^{LI_2} + x_{Al}^{**} x_{Ni}^* \Delta {}^0G_{Ni:Al}^{LI_2} + \\ & + RT \left[0.75 * (x_{Ni}^* \ln(x_{Ni}^*) + x_{Al}^* \ln(x_{Al}^*)) + \right. \\ & \left. 0.25 * (x_{Ni}^{**} \ln(x_{Ni}^{**}) + x_{Al}^{**} \ln(x_{Al}^{**})) \right] + x_{Al}^* x_{Ni}^* L_{Al,Ni}^{LI_2} + x_{Al}^{**} x_{Ni}^{**} L_{Ni,Al}^{LI_2} + \\ & + c_{Al} c_{Ni} * ({}^0L + {}^1L * (c_{Al} - c_{Ni}) + {}^2L * (c_{Al} - c_{Ni})^2), \end{aligned} \quad (3)$$

x_{Ni}^* , x_{Ni}^{**} , x_{Al}^* , x_{Al}^{**} - ймовірність того, що в довільному вузлі першої та другої підрешітки знаходяться атоми нікелю та алюмінію відповідно.

Потенціал Гіббса для фази Ni_1Al_1 описується наступним чином:

$$\begin{aligned} {}^0G^{AlNi} = & x_{Al}^* x_{Ni}^{**} {}^0G_{Al:Ni}^{B2} + x_{Al}^* x_{Va}^{**} {}^0G_{Al:Va}^{B2} + x_{Ni}^* x_{Ni}^{**} {}^0G_{Ni:Ni}^{B2} + x_{Ni}^* x_{Va}^{**} {}^0G_{Ni:Va}^{B2} + \\ & + RT \left[x_{Al}^* \ln(x_{Al}^*) + x_{Ni}^* \ln(x_{Ni}^*) + x_{Ni}^{**} \ln(x_{Ni}^{**}) + x_{Va}^{**} \ln(x_{Va}^{**}) \right] + x_{Al}^* x_{Ni}^* L_{Al,Ni}^{B2} + x_{Ni}^{**} x_{Va}^{**} L_{Ni, Va}^{B2}, \end{aligned} \quad (4)$$

x_{Va}^{**} – ймовірність того, що в довільному вузлі другої підрешітки знаходиться вакансія.

Потенціал Гіббса для фази Al_3Ni_2 має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} {}^0G^{Al_3Ni_2} = & x_{Al}^{**} x_{Ni}^{***} {}^0G_{Al:Al:Ni}^{Al_3Ni_2} + x_{Al}^{**} x_{Va}^{***} {}^0G_{Al:Al:Va}^{Al_3Ni_2} + x_{Ni}^{**} x_{Ni}^{***} {}^0G_{Al:Ni:Ni}^{Al_3Ni_2} + x_{Ni}^{**} x_{Va}^{***} {}^0G_{Al:Ni:Va}^{Al_3Ni_2} + \\ & RT \left[2 * (x_{Ni}^{**} \ln(x_{Ni}^{**}) + x_{Al}^{**} \ln(x_{Al}^{**})) + x_{Ni}^{***} \ln(x_{Ni}^{***}) + x_{Va}^{***} \ln(x_{Va}^{***}) \right] + x_{Al}^{**} x_{Ni}^{**} L_{Al:Al,Ni}^{Al_3Ni_2} + \\ & + x_{Ni}^{***} x_{Va}^{***} L_{Al:Ni, Va}^{Al_3Ni_2}, \end{aligned} \quad (5)$$

x_{Ni}^{***} , x_{Va}^{***} , – ймовірності того, що в довільному вузлі третьої підрешітки знаходиться атом нікелю або вакансія відповідно.

Результати

1. *Перевірка гіпотези про можливість контактного плавлення за допомогою методу CALPHAD.*

Для перевірки цієї гіпотези було використано статтю [1] і відповідні математичні моделі, які у ній використовувались для побудови фазової діаграми.

Із Рис. 1. можна побачити, що за температури в 600 К ми не можемо спостерігати явища контактного плавлення, тобто пониження температури плавлення чистого алюмінію на контакті нікель-алюмінієвої пари, оскільки крива потенціалу Гіббса для рідкої фази (●) проходить вище кривої потенціалу Гіббса твердого алюмінію (■).

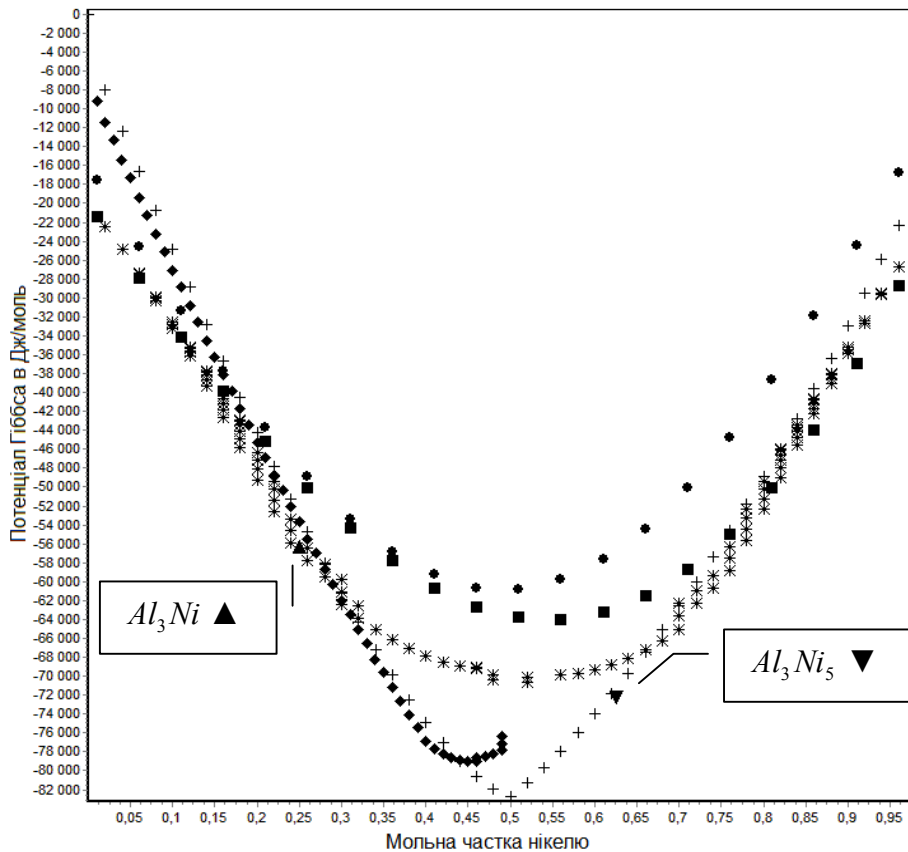


Рис. 1. Залежність потенціалу Гіббса системи (на один моль) від концентрації нікелю при температурі 600 К

- - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для рідкої фази;
- + - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Ni_1Al_1 ;
- ◆ - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Al_3Ni_2 ;
- ▲ - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Al_3Ni ;
- ▼ - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Al_3Ni_5 ;
- - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для твердої фази;
- * - позначення залежності потенціалу Гіббса від мольної частки нікелю для фази Ni_3Al ;

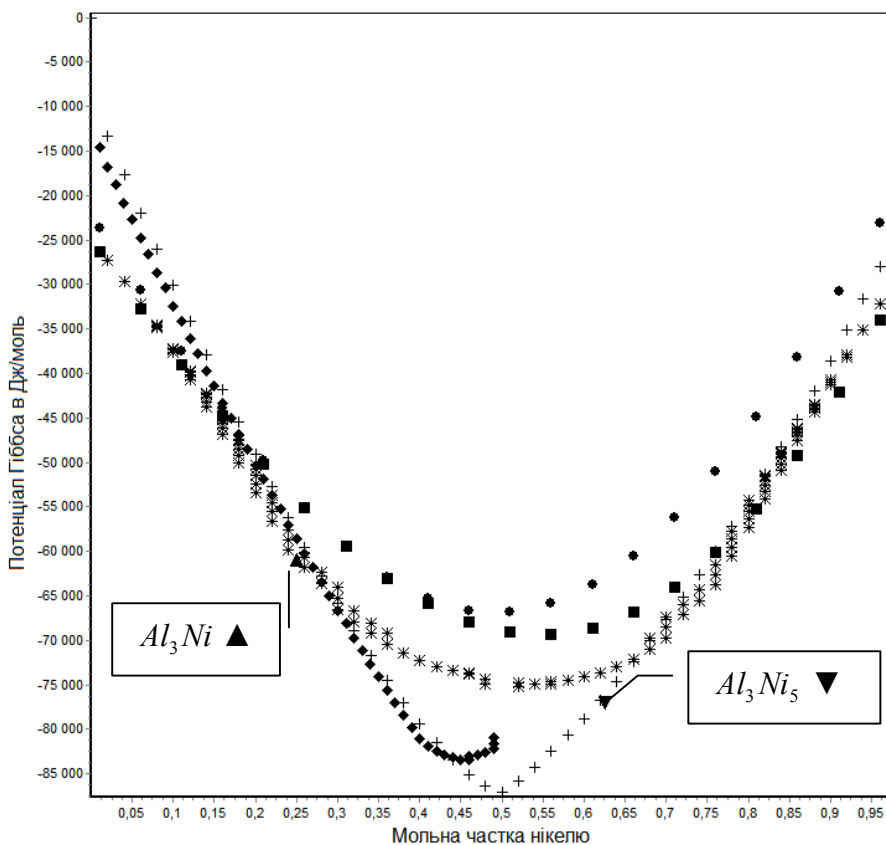


Рис. 2. Залежність потенціалу Гіббса системи (на один моль) від концентрації нікелю при температурі 700 К

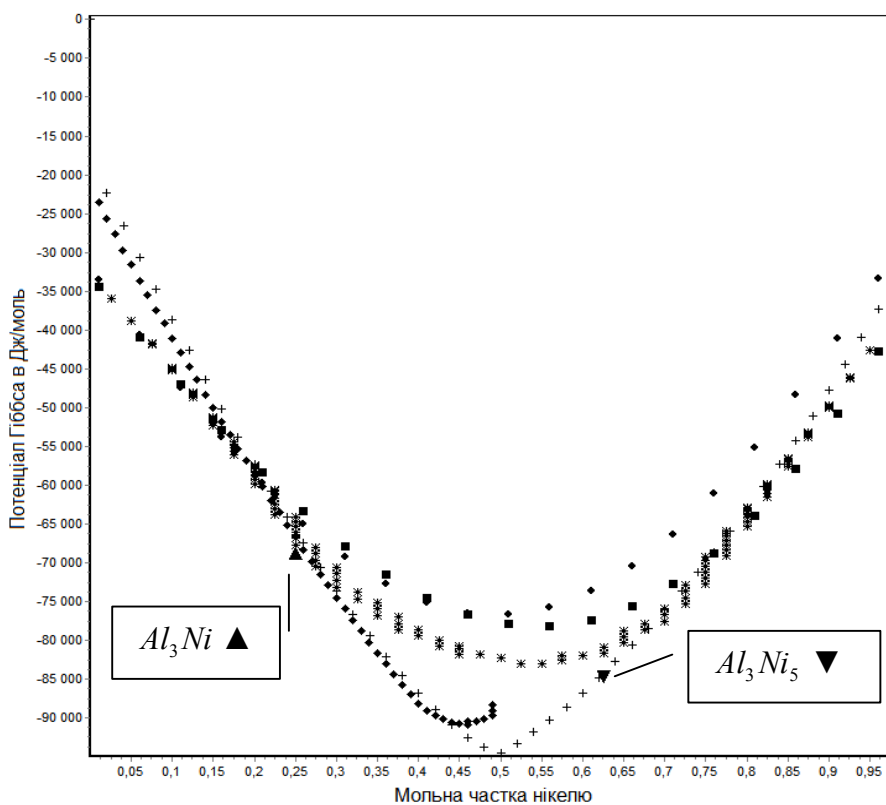


Рис. 3. Залежність потенціалу Гіббса системи (на один моль) від концентрації нікелю при температурі 850 К

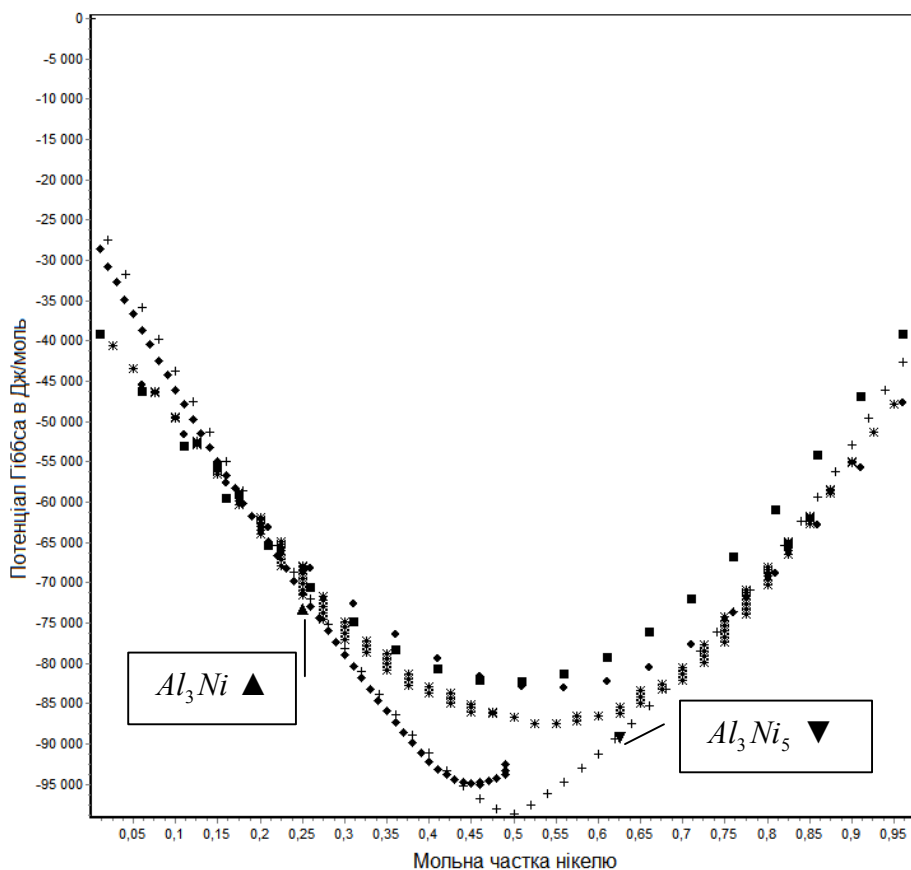


Рис. 4. Залежність потенціалу Гіббса системи (на один моль) від концентрації нікелю при температурі 930 К

Із Рис. 2, 3, 4 можна бачити, що починаючи із температури в 700 К, крива для потенціалу Гіббса для рідкої фази (●) лежить нижче за криву потенціалу для твердого алюмінію (■), а це означає, що виникнення рідкої фази за даної температури у даному інтервалі концентрацій є більш вигідним ніж існування тільки твердої фази. Концентрація нікелю в момент, коли ми можемо спостерігати явище контактного плавлення системі, приблизно рівна 0.3 ± 0.02 . Тобто, додавання нікелю до чистого алюмінію понижує температуру плавлення останнього на 233 К. Цей факт ми обов'язково маємо враховувати при дослідженні кінетики зародкоутворення. При таких температурах різниця між коефіцієнтами дифузії у рідкій та твердій фазах складає близько 9 порядків, що є додатковим аргументом, до припущення, що першою виникає саме рідка фаза, хоча із термодинамічної точки зору, більш вигідним, є виникнення фази Ni_1Al_1 або Ni_2Al_3 . Найвірогіднішим є наступний сценарій зародкоутворення у бінарних Ni-Al фольгах. При температурах порядку 700 К і вище виникає рідкий нікель-алюмінієвий розплав. Потім, за рахунок розчинення, зникає твердий алюмінієвий прошарок. Із даного розплаву, відбувається преципітація фази Ni_1Al_1 , оскільки вона є найбільш термодинамічно вигідною з поміж усіх фаз.

У статті Рогачова [3] проводилися експериментальні дослідження нікель-алюмінієвих фольг. Було помічено, що після проходження реакції СВС у рідкому чи аморфному розплаві відбувається утворення зародків фази Ni_1Al_1 на нікелевій підложці. Молекулярно-динамічне моделювання системи Ni-Al підтвердило, що фаза Ni_1Al_1 утворюється на нікелевій підложці із рідкого чи аморфного сплаву (сплав, із якого відбувалась преципітація фази Ni_1Al_1 мав явно невпорядковану структуру).

2. Метастабільна фазова діаграма:

Під фазовою діаграмою ми розуміємо графічне зображення ліній співіснування фаз в залежності від термодинамічних параметрів (T, P, C_i).

Грунтуючись на тому припущенні, що першою фазою, яка виникає на контактні нікель-алюмінієвої пари, формулюємо закономірну задачу, про побудову метастабільної фазової діаграми (припускається, що проміжні інтерметаліди кінетично пригнічені). Задача розв'язувалась із використанням правила спільної дотичної.

$$\begin{cases} \frac{\partial g_\alpha(c_\alpha)}{\partial c_\alpha} = \frac{\partial g_\beta(c_\beta)}{\partial c_\beta} \\ \frac{\partial g_\alpha(c_\alpha)}{\partial c_\alpha} = \frac{g_\beta(c_\beta) - g_\alpha(c_\alpha)}{c_\beta - c_\alpha} \end{cases} \quad (6)$$

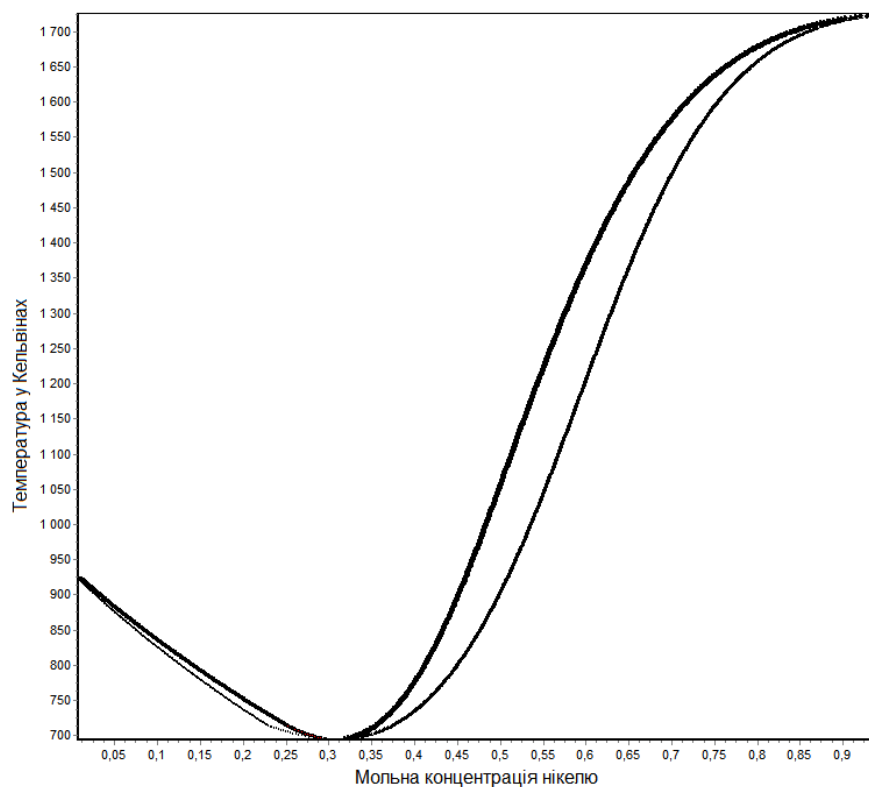


Рис. 5. Метастабільна фазова діаграма Ni-Al за умови відсутності (пригнічення) всіх інтерметалідних фаз.

Пригнічення всіх інтерметалідних фаз означає, що на ранніх стадіях зародкоутворення у даній системі присутні тільки тверді фази нікелю та алюмінію, а також, рідка фаза.

Фазова діаграма будувалась для температури від 700 К аж до 1728 К, оскільки, при цій температурі ми можемо спостерігати явище контактного плавлення.

3. Дослідження кінетики росту рідкого нікель-алюмінієвого прошарку:

Якщо в системі Ni-Al першою виникає і росте рідка фаза, то ми повинні знати за яким законом вона росте. Для цього, було розв'язано друге рівняння Фіка для трьох окремих прошарків, які знаходяться у дифузійному контактні між собою. Для того, щоб уникнути труднощів із моделюванням руху міжфазних границь, було здійснено перехід

до нових безрозмірних координат, свій у кожній із трьох фазових областей (твердий нікель, рідкий сплав, твердий алюміній).

$$\chi = \frac{x}{x_l(t)}, \eta = \frac{x - x_l(t)}{x_r(t) - x_l(t)}, \zeta = \frac{x - x_r(t)}{x_b - x_r(t)} \quad (7)$$

x - координата;

$x_l(t)$, $x_r(t)$ - координата лівої та правої границь з часом;

$$(c_4 - c_3) \frac{dx_l}{dt} = -D^1 \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{l-0} + D^2 \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{l+0} \quad (8)$$

$$(c_2 - c_1) \frac{dx_r}{dt} = -D^2 \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{r-0} + D^3 \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{r+0}$$

Рівняння для опису швидкості зміщення лівої та правої міжфазної границі відповідно. D^1, D^2, D^3 – парціальні коефіцієнти дифузії у алюмінії, рідкому розплаві та нікелі відповідно.

c_4, c_3, c_2, c_1 – граничні концентрації у нікелевому та алюмінієвому зразках.

Швидкість руху міжфазних границь визначається різницею результуючих потоків атомів і стрибком концентрації на міжфазній межі.

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2}, \tilde{D} - \text{коефіцієнт взаємної дифузії} \quad (9)$$

$\tilde{D} = C_{Al} D_{Ni} + C_{Ni} D_{Al}$. D_{Al}, D_{Ni} - власні коефіцієнти дифузії алюмінію та нікелю відповідно.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\chi}{x_l(t)} \frac{dx_l}{dt} \frac{\partial c}{\partial \chi} + \frac{D^1}{(x_l(t))^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \chi^2} \quad (10)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\frac{dx_l(t)}{dt}(1-\eta) + \eta \frac{dx_r(t)}{dt}}{(x_r(t) - x_l(t))} \frac{\partial c}{\partial \eta} + \frac{D^2}{(x_r(t) - x_l(t))^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\frac{dx_r(t)}{dt}(1-\zeta)}{(x_b - x_r(t))} \frac{\partial c}{\partial \zeta} + \frac{D^3}{(x_b - x_r(t))^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \zeta^2} \quad (12)$$

Використовуючи підстановки (із рівняння 7) та підставляючи їх у рівняння (9) отримуємо рівняння (10-12) для розрахунку закону росту дифузійного профілю з часом для кожної із трьох досліджуваних областей.

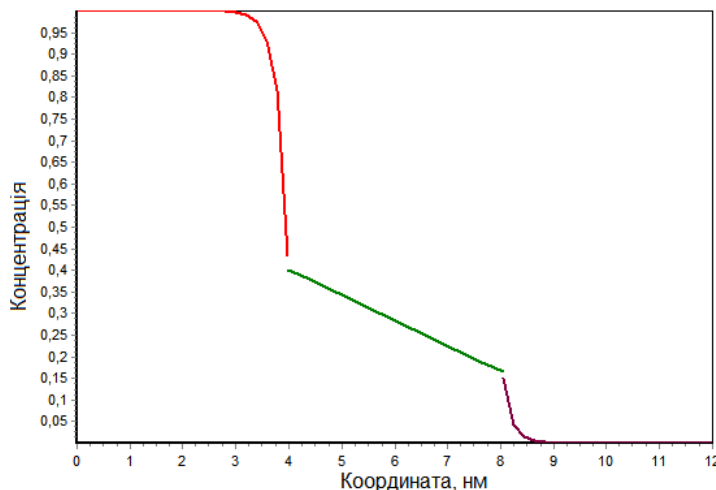


Рис. 6. Концентраційний профіль трифазної системи

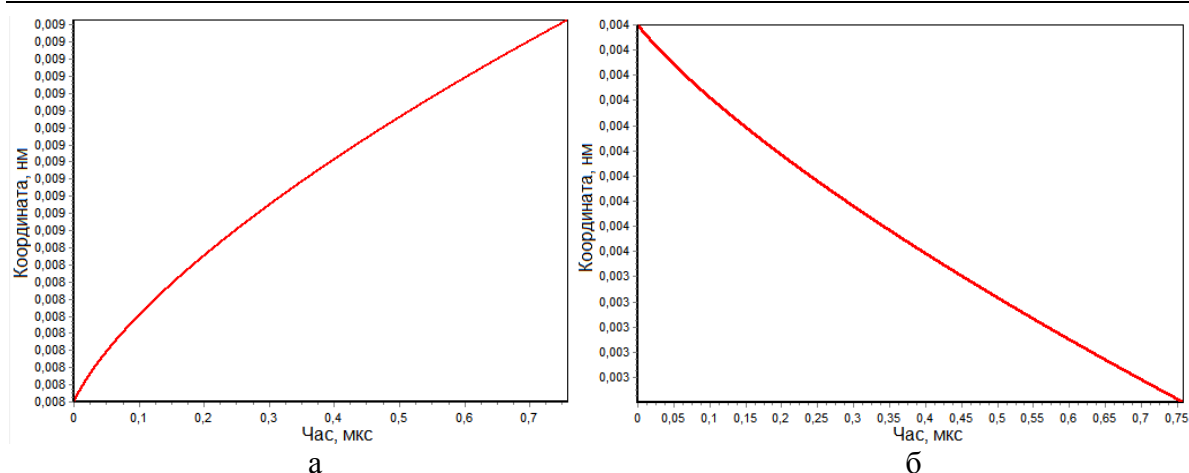


Рис. 7. Залежність положення границь від часу: (а) – лівої, (б) – правої

Висновки

В даній роботі було перевірено гіпотезу про можливість контактного плавлення в системі Ni-Al. Побудовані криві залежностей потенціалу Гіббса системи від концентрації нікелю для всіх стабільних та стехіометричних фаз, математичні моделі яких були описані в статті [1]. Встановлено, що виходячи суто із термодинамічного підходу, першою фазою, яка могла виникати у даній системі, є фаза Ni_1Al_1 , оскільки потенціал Гіббса для неї має найменше від'ємне значення у порівнянні із сумішню вихідних компонент. Якщо розглядати зародкоутворення тільки з кінетичної точки зору, то найімовірніше першою виникне рідка фаза, а потім із неї, після повного вичерпання алюмінію в системі, виникне фаза Ni_1Al_1 . Побудовано метастабільну фазову діаграму, при побудові якої вважалося, що стабільні інтерметалідні фази на початку пригнічені. Досліджено кінетику росту рідкого нікель-алюмінієвого прошарку. Встановлено, що закон зміщення лівої та правої границі з часом підкоряється параболічному закону.

Подяки

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

Література

1. Huang W., Chang Y. A. A thermodynamic analysis of the Ni-Al system // *Intermetallics*. – 1998. – V. 6. – P. 487-498.
2. Dinsdale T. Sgте data for pure elements // *Calphad*. – 1991. – V. 15. – P. 317-425.
3. Rogachev A. S., Vadchenkova S. G., Baras F., Politano O., Rouvimiv S., Sachkova N. V., Mukasyan A. S. Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofoils // *Acta Materialia*. – 2014. – V. 66. – P. 86-96.
4. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – М: Наука, 1981. – 352 с.

Аннотация. О.М. Рымар. *Исследование конкуренции фаз в системе Ni-Al на ранних стадиях зародышеобразования.* В работе представлена компьютерная модель для проверки гипотезы о возможности метастабильного контактного плавления с помощью метода CALPHAD. Построены кривые зависимостей энергии Гиббса системы от концентрации никеля. Основываясь на предположении, что на

ранних стадиях зародышеобразования, возможно кинетическое угнетение стабильных интерметаллидных фаз, построена метастабильная фазовая диаграмма. Исследована кинетика роста жидкого слоя никель-алюминиевого раствора.

Ключевые слова: конкуренция фаз, контактное плавление, CALPHAD, метастабильная фазовая диаграмма, СВС.

Summary. *O.M. Rymar. Investigation of phase competition in the Ni-Al system at the early stages of nucleation.*

The paper presents a computer model to test the hypothesis of the possibility of a metastable contact melting using the CALPHAD approach. Curves of the Gibbs energy versus nickel concentration were constructed. Based on the assumption that in the early stages of nucleation a kinetic suppression of stable intermetallic phases is possible, the metastable phase diagram is constructed. The kinetics of growth of the liquid layer of nickel-aluminum solution is investigated.

Keywords: phase competition, contact melting, CALPHAD, metastable phase diagram.

Одержано редакцією 22/07/2013

Прийнято до друку 08/08/2013