

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України «КПІ»  
Хіміко-технологічний факультет НТУУ «КПІ»

# КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ В ХІМІЇ, ТЕХНОЛОГІЯХ І СИСТЕМАХ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Київ 13-15 травня 2014 року

## ЗБІРНИК НАУКОВИХ СТАТЕЙ

Четвертої міжнародної  
науково-практичної конференції



Київ – 2014

УДК 004.94(082)  
ББК 32.97я43  
К63

Друкується за рішенням Вченої Ради Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України

**Відповідальні за випуск**

Т.В. Бойко  
Ю.О. Безносик

**Редакційна колегія**

Кандидат технічних наук, доцент Бойко Т.В.  
Кандидат технічних наук, доцент Безносик Ю.О.  
Кандидат технічних наук, доцент Бугаєва Л.М.

**Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014:** Збірник наукових статей Четвертої міжнар. наук.-практ. конф. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014 – 326 с.

ISBN 978-617-696-221-2

Збірник містить наукові статті Четвертої міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014» за такими основними напрямками: комп'ютерна підтримка виробничих процесів, комп'ютерне моделювання хіміко-технологічних та біохімічних процесів і систем, комп'ютерне моделювання в хімії та комп'ютерні методи синтезу нових речовин, комп'ютерне моделювання природоохоронних процесів, сталий розвиток регіонів, комп'ютерно-інформаційні технології в багаторівневій вищій освіті.

Доповіді рецензовані і редаговані Програмним комітетом конференції КМХТ-2014.

ISBN 978-617-696-221-2

© Автори тез доповідей, 2014  
© Національний технічний університет України  
«КПІ», укладання, оформлення, 2014

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.

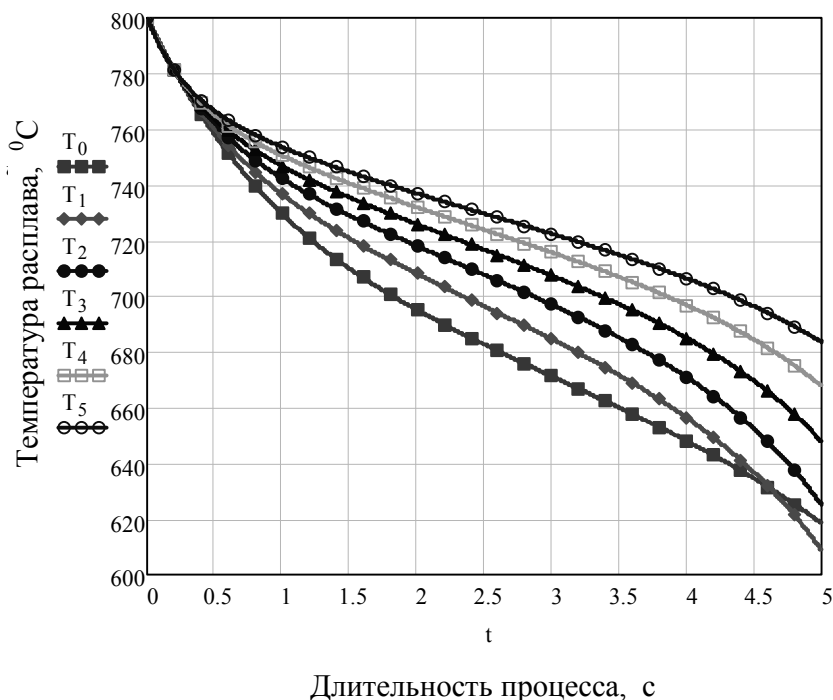


Рис. 1. Термокинетика начальной стадии контактного взаимодействия в системе Ti-Al при значении констант  $k_1=0.5, 1, \dots, 3$ ;  $k_2=1$

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.

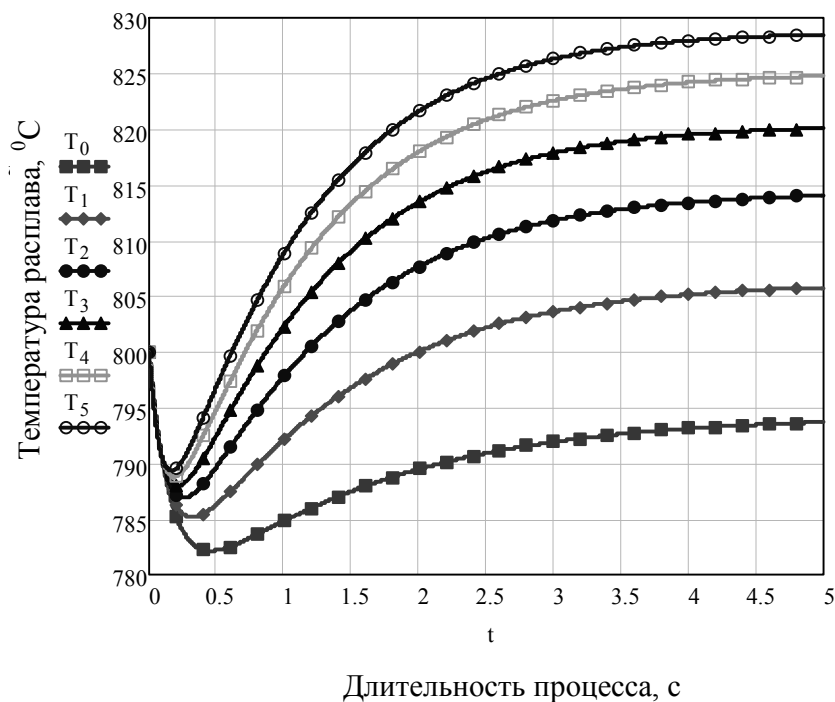


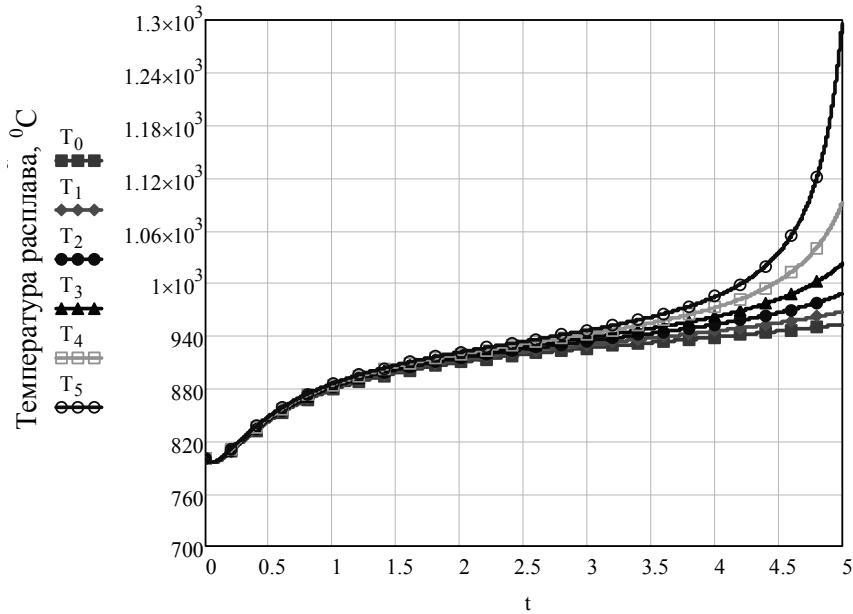
Рис. 2. Термокинетика начальной стадии контактного взаимодействия в системе Ti-Al при значении констант  $k_1=4, 5 \dots 9$ ;  $k_2=2$

При увеличении скорости реакции синтеза наблюдается существенное увеличение температуры расплава и естественно возрастает и концентрация титана в нем в связи с увеличением ее равновесного значения.

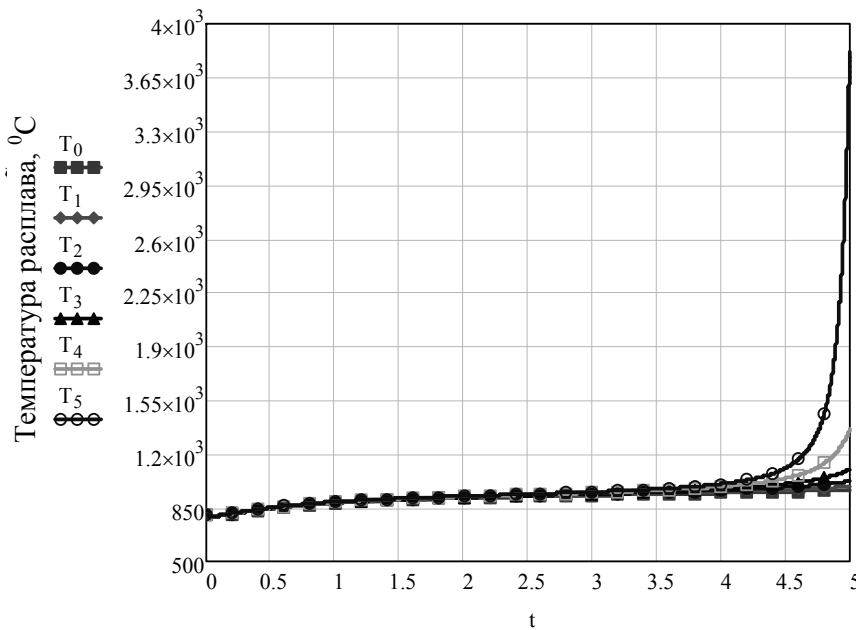
Таким образом, можно заключить, что изменяя скорости процессов растворения твердого компонента в расплаве, реакции синтеза можно управлять термокинетическим поведением системы.

В процессе исследования термокинетики начальной стадии контактного взаимодействия в системе Ti-Al на основе математической модели (1)-(2) при определенных значениях констант скоростей процессов проявилась тенденция резкого возрастания значений температур расплава (см., напр. рис. 3,б по сравнению с рис. 3,а).

Такое поведение характерно для протекания реакционного экзотермического процесса взаимодействия в режиме самообострения или так называемого «теплового взрыва» и, как правило, наблюдается достаточно 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.