

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні

(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної роботи магістра

рівень вищої освіти другий (магістерський) рівень

(другий (магістерський) рівень)

на тему «Отримання алюмінідів нікелю при термохімічному пресування»

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1362-омт

Плющ І. А.

(ПІБ)

(підпис)

спеціальності

136 Металургія

(шифр і назва)

спеціалізація

(шифр і назва)

освітньо-професійна програма

обробка металів тиском

(шифр і назва)

Керівник Белоконь Ю.О.

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент Кругляк Д. О.

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Запоріжжя - 2023 року

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ**

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рівень вищої освіти другий (магістерський) рівень
другий (магістерський) рівень

Спеціальність 136 металургія
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма обробка металів тиском
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри МТЕТБ
Ю.О. Белоконь

“ 07 ” 05 2023 року

**З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ**

Плющ Ігор Анатолійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекта) «Отримання алюмінідів нікелю при термохімічному пресуванні»

керівник роботи (проекту) Белоконь Юрій Олександрович д.т.н, проф.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “01” 05 2023 року № 385-с

2. Строк подання студентом роботи (проекта) 01.12.2023

3. Вихідні дані до роботи (проекта) Дослідження інтерметалідних сполук: NiAl₃ (β-фаза, E_β = 15 ккал/моль), Ni₂Al₃ (γ-фаза, E_γ = 18 ккал/моль), NiAl (δ-фаза, E_δ = 22 ккал/моль) і Ni₃Al (ε-фаза, E_ε = 30 ккал/моль). Параметр дослідження – розмір зерна алюмініду нікелю при термохімічному пресуванні. Параметр оптимізації – пористість матеріалу.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. Літературний огляд. Розрахунково-дослідницька частина, Індивідуальне завдання, Охорона праці та техногенна безпека, Висновки. Перелік посилань.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Креслення, презентаційний матеріал 15 слайдах (на 15 сторінках)

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата
		завдання прийняв
<i>Літературний огляд</i>	<i>Белоконь Ю.О., д.т.н., проф.</i>	
<i>Розрахунково-дослідницька частина</i>	<i>Белоконь Ю.О., д.т.н., проф.</i>	
<i>Індивідуальне завдання</i>	<i>Белоконь Ю.О., д.т.н., проф.</i>	
<i>Охорона праці та техногенна безпека</i>	<i>Белоконь Ю.О., д.т.н., проф.</i>	
<i>Нормоконтроль</i>	<i>Белоконь Ю.О. завідувач кафедри</i>	

7. Дата видачі завдання 01.05.2023

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	<i>Вступ</i>		
2	<i>Реферат</i>		
3	<i>Літературний огляд</i>		
4	<i>Розрахунково-дослідницька частина</i>		
4	<i>Індивідуальне завдання</i>		
5	<i>Охорона праці та техногенна безпека</i>		
6	<i>Висновки</i>		

Студент _____ *І. А. Плющ*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) _____ *Ю. О. Белоконь*
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна роботи магістра: 102 с., 26 рисунків, 6 таблиць, 1 дод., 46 джерел.

ПОРИСТА СТРУКТУРА, ІНТЕРМЕТАЛІД, КАТАЛІЗАТОР,
ПЛАСТИЧНА ДЕФОРМАЦІЯ, ТЕРМОХІМІЧНЕ ПРЕСУВАННЯ,
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ, ЗЕРНО.

Об'єкт дослідження – інтерметалідні Ni-Al сплави.

Предмет дослідження – процеси пластичної деформації інтерметалідних сплавів та їх вплив на величину зерна.

Мета роботи – встановити вплив пластичної деформації на величину зерна в інтерметалідних Ni-Al сплавах та оптимізувати режими їх термохімічного пресування.

Метод дослідження – лабораторні дослідження, аналітичний розрахунок і комп'ютерне моделювання процесу термохімічного пресування у програмі DEFORM.

Запропоновано і реалізовано математичну модель, спрямовану на отримання Ni-Al сплавів з заданою структурою і властивостями, засновану на використанні даних про особливості фізичного моделювання процесу термохімічного пресування і програмного комплексу DEFORM. Високотемпературний синтез інтерметалідного сплаву Ni-Al в порошковій суміші чистих елементів в умовах термохімічного пресування дозволяє отримати інтерметалідний сплав із середнім розміром зерна ~ 35 мкм.

ЗМІСТ

Вступ.....	7
1 Сучасний стан досліджень та проблеми отримання пористих інтерметалідних сплавів.....	9
1.1 Аналіз властивостей інтерметалідних систем Ni – Al сплавів.....	9
1.2 Аналіз методів отримання пористих структур інтерметалідних сплавів.....	22
1.3 Особливості термохімічного пресування та його застосування для отримання інтерметалідів.....	26
1.4 Висновки до розділу 1.....	30
2 Дослідницько-розрахункова частина.....	33
2.1 Моделювання деформаційних і реологічних параметрів синтезу інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування.....	33
2.2 Особливості реакційних перетворень інтерметалідних Ni-Al сплавів.	41
2.3 Комп'ютерне моделювання процесів деформації.....	47
2.4 Висновки до розділу 2.....	54
3 Експериментальні дослідження процесів отримання пористих структур.....	55
3.1 Устаткування та матеріали.....	55
3.2 Дослідження процесів фізико-хімічних перетворень у термохімічних процесах..	62
3.3 Випробування та контроль інтерметалідів.....	65
3.4 Методики проведення експерименту та статистична обробка отриманих результатів.....	67

3.5	Статистичний аналіз моделі.....	69
3.6	Дослідження природи каталітичної активності інтерметалідів.....	73
3.7	Висновки до розділу 3.....	75
4	Охорона праці та техногенна безпека.....	77
4.1	Аналіз потенційних небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища при проведенні наукових досліджень.....	77
4.2	Розробка заходів захисту від впливу небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища лабораторії.....	79
4.3	Електробезпека.....	81
4.4	Пожежна та техногенна безпека.....	84
4.5	Розрахунок захисного заземлення.....	85
4.6	Висновки до розділу 4.....	89
	Висновки.....	91
	Перелік джерел посилання	93
	Додаток А. Публікації за темою кваліфікаційної роботи.....	99

ВСТУП

Термохімічне пресування – це новий процес виготовлення матеріалів, який використовує високу температуру та обробку тиском, щоб активувати хімічну реакцію між порошковими матеріалами, що призводить до створення зв'язків між атомами і формування твердого матеріалу.

Процес термохімічного пресування використовують для виготовлення різноманітних матеріалів, включаючи кераміку, металеві сплави, тверді розчини та композитні матеріали. В процесі термохімічного пресування порошки матеріалів розміщують відповідно до складу та потрібних властивостей кінцевого продукту, після чого їх піддають високим тискам та температурам. Під впливом цих умов порошки взаємодіють та реагують, утворюючи тверду матрицю з бажаними властивостями. Застосування термохімічного пресування широке і включає в себе виробництво матеріалів для високотехнологічних галузей, таких як авіаційна, космічна, електроніка та медицина. Цей процес дозволяє отримувати матеріали зі збалансованими фізичними та механічними властивостями, які відповідають потребам сучасного виробництва.

Таким чином, *мета випускної кваліфікаційної роботи* – встановити вплив пластичної деформації на величину зерна в інтерметалідних Ni-Al сплавах та оптимізувати режими їх термохімічного пресування.

У відповідності до поставленої мети, дослідження було спрямовано на вирішення наступних *завдань*:

1) Провести аналіз літературних джерел про сучасний стан досліджень та перспективи розвитку отримання інтерметалідних сплавів на основі алюмінідів нікелю;

2) Провести моделювання процесу впливу пластичної деформації на величину зерна інтерметалідних сплавів NiAl, Ni₃Al, NiAl₃, Ni₂Al₃.

Встановити режими термохімічного пресування з метою отримання дрібнозернистої структури;

3) Провести експериментальні дослідження процесу термохімічного пресування та встановити його вплив на структуроутворення Ni-Al сплавів;

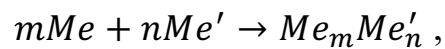
4) Провести аналіз потенційних небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища та розробити заходи захисту від впливу небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища лабораторії при проведенні наукових досліджень.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ДОСІДЖЕНЬ ТА ПРОБЛЕМИ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ СТРУКТУР ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ СПЛАВІВ

1.1 Аналіз властивостей інтерметалідних систем Ni – Al сплавів

У сучасному світі одним із перспективних напрямків розвитку є отримання нових матеріалів із високими експлуатаційними характеристиками. У галузі авіаційної промисловості особливо важливими є параметри, такі як висока жаростійкість та висока температура плавлення. Ці характеристики є важливими при виготовленні газових турбін та компресорних станцій. Таким чином, розробка нових технологій для створення інтерметалідних сплавів з підвищеними фізичними властивостями стає актуальною темою для дослідження.

Інтерметаліди представляють собою нові матеріали, які структурно розташовані між металами та керамікою. Такі хімічні сполуки металів називають інтерметалідними.



де Me і Me' - метали;

m і n – стехіометричні коефіцієнти.

Відносно новою групою з інструментальних та конструкційних матеріалів є алюмініди. Вони виділяються корозійностійкістю, жаростійкістю, що дає можливість застосовувати їх у машинобудуванні, ракетобудуванні, авіабудуванні.

Основні переваги алюмінідів та алюмінію взагалі:

1) сплави на основі алюмінідів мають досить високі показники міцності;

2) істотно знижується щільність сплавів, що у свою чергу сприяє підвищенню питомих характеристик жаростійкості та ін.;

3) алюмініди у порівнянні з іншими матеріалами мають високий опір окисленню;

Також слід зазначити, що окрім високих характеристик алюміній відноситься до недорогих та недефіцитних легуючих елементів.

При створенні сплавів, спільне використання нікелю з алюмінієм виявляється дуже ефективним, оскільки сплави на основі нікелю є найбільш перспективними для роботи в умовах високих температур у агресивних окислювальних середовищах та при значних напругах і термічних ударах.

Існує кілька методів виготовлення каталізаторів, але у виробництві металевих каталізаторів часто застосовують такі:

Розкладання деяких солей (нітратів, оскалатів, карбонатів, форматів і т. д.), прогартування до металів або оксидів. У випадку оксидів вони можуть бути відновлені до металів.

Сплавлення активного металу з алюмінієм і подальше вилугування зі сплаву алюмінію розчином лугу.

Нанесення активної речовини на носій.

Спільне осадження з водних розчинів солей активного компонента і носія у вигляді гідроксидів чи карбонатів з подальшим розкладанням їх і відновленням утворених окислів.

Спосіб отримання каталізатора визначає його активність, стабільність, текстуру та структуру аморфної і кристалічної решітки.

Інший метод отримання каталізаторів передбачає нанесення каталітично активної речовини на пористий носій. На такий носій може бути нанесено кілька каталітично активних металів. Широко використовується метод нанесення

активної речовини на внутрішню поверхню пор носія, використовуючи просочення розчином солі цієї речовини.

Зазвичай просочення здійснюють у надлишку розчину. В цьому випадку необхідно попередньо визначити адсорбційну ємність носія, а потім приготувати просочувальний розчин, такої концентрації, щоб кількість поглинутої солі забезпечувала необхідну концентрацію активної речовини. Якщо для просочення застосовувати розчини термічно нестійких солей (нітрати, оксалати, форміати та ін.), то подальшим їх прогартуванням можна перетворити в оксиди відповідних металів. У деяких випадках після просочення розчином солі металу, що наноситься, активний компонент переходить в нерозчинну сполуку обробкою відповідними осаджувачами. Для отримання металевих катализаторів проводиться відновлення утворених на носіях оксидів або солей обробкою газом-відновником (водень, окис вуглецю та ін.) при підвищеній температурі.

Застосування носіїв дозволяє значно збільшити питому поверхню активного компонента катализатора і тим самим знижувати його витрати, що особливо суттєво при використанні дорогих і дефіцитних металів (платина, паладій, срібло та ін.).

Носій може захищати нанесену речовину від спікання, зберігаючи її високу дисперсність, тобто підвищувати термічну стійкість катализатора. Застосуванням носів зручно регулювати структуру катализаторів. В якості носіїв характеризуються різною пористою структурою. Можуть застосовуватися як природні матеріали (глина, шамот азбест та ін.). так і штучно виготовлені речовини (силікагель, оксид алюмінію та ін.) [1]. Формування необхідної пористої структури штучних носіїв можна здійснювати в процесі їх приготування.

Глибина проникнення активного компонента в зерна носія залежить головним чином від сорбційних властивостей поверхні носія, а при малій сорбції також і від умов сушіння. Товщина активного шару регулюється дозуванням реактивів, які осаджують сполуки активного компонента в пористому шарі зерна в процесі просочення. Застосування такого способу дозволяє значно зменшити витрату активного компонента на одиницю об'єму каталізатора.

Однак з часом відбувається швидке зниження активності таких каталізаторів внаслідок відкладення на них вуглецю. Вуглець відкладається на поверхні контакту, потім дифундує вглиб частки металу, приводячи тим самим до значного зниження каталітичної активності системи [2].

Високими каталітичними властивостями характеризується метод спільного осадження компонентів [8, 12]. Суть методу полягає в спільному осадженні з суміші розчинів солей таких з'єднань (складових каталізатора), які не розчинні у воді: карбонати, гідроксиди та ін. Осадженням активного компонента в присутності носія, введеного в розчин у вигляді суспензії, можна отримувати каталізатор на носії, йод особливо зручний для отримання змішаних ізаторів [5]. у цьому випадку для осадження застосовувати суміш розчинів солей. Якщо умови осадження підібрати таким чином, щоб нерозчинні сполуки, що утворюються, випадали в осад з однаковою швидкістю, то можна отримати каталізатор з повним змішуванням компонентів. Якщо ж нерозчинні сполуки будуть осідати з різною швидкістю, то склад осаду може змінюватися протягом процесу осадження [9].

Спільним осадженням з суміші розчинів солей активного компонента і носія отримують, головним чином, висококонцентровані каталізатори, тобто каталізатори з великим вмістом активного компонента.

Технологічний процес приготування осаджених каталізаторів включає осадження водних розчинів лугів, вуглекислих солей натрію, калію і амонію,

сушку отриманих гідроокисів і карбонатів, їх прогартовування, термічну обробку і формування [5]. Однією з найбільш складних стадій у технологічному процесі виробництва промислових каталізаторів є формування. Формовку осаджених контактів найкраще проводити після прогартовування солей. У промисловому виробництві таких каталізаторів широко застосовується метод формування і гранул правильної форми пресуванням сухих порошків [6].

У даному випадку після прокатування отримана контактна маса ретельно таблетується за допомогою спеціальних таблетувальних машин. Для поліпшення процесу пресування іноді введені домішки (1-5%) різних з'єднувальних речовин, таких як графіт, тальк, глина, крохмаль і інші [7]. Важливо враховувати, щоб домішка не негативно впливала на каталітичні властивості активної речовини контакту і залишалася стійкою умовах каталітичного процесу. Підбираючи відповідні матриці і пуансони для таблетувальних машин, можна отримувати каталізатори у вигляді гранул циліндричної форми різних розмірів. Однак недоліком цього методу є складність технологічного процесу приготування каталізатора, його багатостадійність та великий енерговитратний характер.

Для отримання активних каталізаторів велике значення мають спосіб приготування і склад сплаву. Як було зазначено, нікелевий каталізатор найбільш доцільно отримувати зі сплавів, що містять від 40 до 60% активного металу. Із сплавів із вмістом нікелю менше 35% виходять швидко втомлювальні каталізатори [2]. Якщо ж вміст нікелю буде перевищувати 60%, то ускладнюється розкладання сплаву лугом [8].

Вихідні сплави найчастіше отримують пірометалургійними способами сплавленням компонентів або алюмотермією. У першому випадку, як правило, спочатку розплавляють Al, а потім додають Ni у вигляді гранул або смуг. За рахунок інтенсивного виділення тепла при екзотермічній реакції між ними температура розплаву зростає до 1700-1800°C. Найбільш гомогенні сплави

виходять у високочастотних печах, де за рахунок індукційних струмів відбувається інтенсивне перемішування рідкого металу [9]. Зручним методом є також алюмотермічне відновлення оксидів або галоїдних солей перехідних металів.

Велику увагу слід звертати на правильний вибір умов охолодження сплаву, оскільки каталітичні властивості скелетного нікелю залежать від режиму кристалізації вихідних сплавів. Згідно з вказівками [5], сплави з однаковим хімічним складом (45,4-47,6% Al) часто мають значущі різниці у кілька разів. Швидке охолодження сплавів сприяє збільшенню швидкості окислення вуглеводнів. Дослідження мікроструктури цих сплавів вказує, що в першому з них, який має евтектичний характер, при повільному охолодженні відбувається виділення алюмініда $NiAl_3$, тоді як у другому, що складається з $NiAl_3$ і прошарків евтектики, розміри зерна значно зростають. Навпаки, експериментально підтверджено, що сплав з 26% Ni після гартування з рідкого стану стає менш крихким і здатним вилугуватися. При різкому охолодженні кристаліти $NiAl_3$ стають меншими за розміром..

Швидка кристалізація розплаву стала в наш час загальновизнаним методом отримання активних і міцних скелетних каталізаторів не тільки в Україні, але і за кордоном. За даними [10], швидкість охолодження сплавів з 30-52% Ni повинна складати - 45 град/сек. Хороші результати дає полум'яне розпорошення Ni-Al сплаву на масивну основу, в процесі якого крапельки рідкого металу швидко тверднуть.

Останнім часом для отримання вихідних сплавів застосовуються методи порошкової металургії - спікання попередньо спресованих сумішей порошків Ni і Al в відновлювальній або інертній атмосфері при 660-700°C.

Однак традиційні методи отримання інтерметалідних каталізаторів у металургії мають багато недоліків таких як: значні енерговитрати, складність і

багатостадійність технологічного циклу, низька продуктивність, недостатня чистота продукту. Відкритий О.Г. Мержановим метод високотемпературного синтезу (СВС), заснований на використанні внутрішньої хімічної енергії вихідних реагентів, позбавлений більшості цих недоліків. Він характеризується низькими енерговитратами, коротким часом синтезу, простотою обладнання і можливістю одностадійного перетворення неорганічних матеріалів у кінцеві продукти, чистота яких визначається чистотою вихідних компонентів. Все це сприяє широкому використанню СВС для отримання різних матеріалів, у тому числі й каталітичних систем. Звертають на себе увагу результати робіт [56, 57], отримані з нікелем Ренея в умовах СВС. При одній і тій же питомій поверхні каталітична активність СВС-продукту виявляється в 3-5 разів вищою, ніж у каталізатора з таким же хімічним складом, плавленого в печі. Причина цього, ймовірно, полягає в тому, що поверхня СВС-продуктів має морфологічні особливості, що впливають на каталітичну активність.

Найважливішою стадією в отриманні каталізаторів сплавленням є процес вилуговування [9]. Для зручності подальшої обробки та застосування готового каталізатора сплав піддається подрібненню. Легкість дроблення сплаву значною мірою залежить від його складу. Так сплав, який містить 50% Ni і 50% Al, крихкий і легко подрібнюється. При збільшенні вмісту алюмінію сплав стає більш твердим і складно розламується навіть на великі шматки.

Каталітична активність сплавних каталізаторів значною мірою залежить від повноти видалення зі сплаву алюмінію. Так, для гідрування фенолу і нафталіну досить активний контакт виходить при видаленні зі сплаву, що складається з однакової кількості нікелю та алюмінію, всього 10% Al. Хоча найбільш активний каталізатор був отриманий при видаленні 40% Al. Від методики вилуговування значною мірою залежить ступінь дисперсності частинок активного металу, а отже і його каталітичні властивості. Як видно з

таблиці, ступінь дисперсності тим вище, чим нижче температура сплаву і концентрації розчину лугу.

Таблиця 1.1 – Залежність величини кристалів нікелю від температури вилуговування сплаву і концентрації розчину лугу

Номер каталізатора	Концентрація розчину NaOH, %	Температура вилуговування, °C	Розмір кристалів, Å
1	20	103-107	176
2	20	50	116
3	20	20	103
4	20	10	88
5	10	50	99
6	10	20	52

З огляду на те, що від концентрації лугу і температури розчинення залежить також швидкість процесу вилуговування, оптимальним розчином прийнято вважати 20%-вий розчин їдкого натру. Для отримання активного каталізатора вилуговування рекомендується проводити спочатку при температурі 20°C протягом 2 год, а потім при 115-120°C.

Спочатку процес протікає дуже бурхливо і погірбне зовнішнє охолодження. В кінці швидкість реакції зменшується, і для повного видалення алюмінію потрібне нагрівання. У міру того, як виділення водню сповільнюється, розчин зливають і додають свіжу порцію лугу. Після досягнення необхідної повноти видалення алюмінію зі сплаву каталізатор ретельно промивають водою до нейтральної реакції і, з огляду на його пірофорність, зберігають під водою, в абсолютному спирті або п інших інертних розчинниках. Зважаючи на

незручності зберігання готових каталізаторів, сплави зазвичай витравлюють безпосередньо перед завантаженням каталізатора в промислові реактори.

Легування Ni-Al сплавів дозволяє збільшити активність, стабільність і вибірковість скелетного нікелевого каталізатора в процесах окислення оксиду вуглецю та вуглеводнів [61]. В літературі [4, 6, 7] описані каталізатори з домішками практично всіх металів, за винятком деяких лантанідів і актинідів. Розглядаючи описані в літературі леговані каталізатори, можна виділити дві основні групи: каталізатори леговані благородними металами (Pt, Ag, Rh, Ru, Ir) [6, 7] і каталізатори леговані перехідними металами [4].

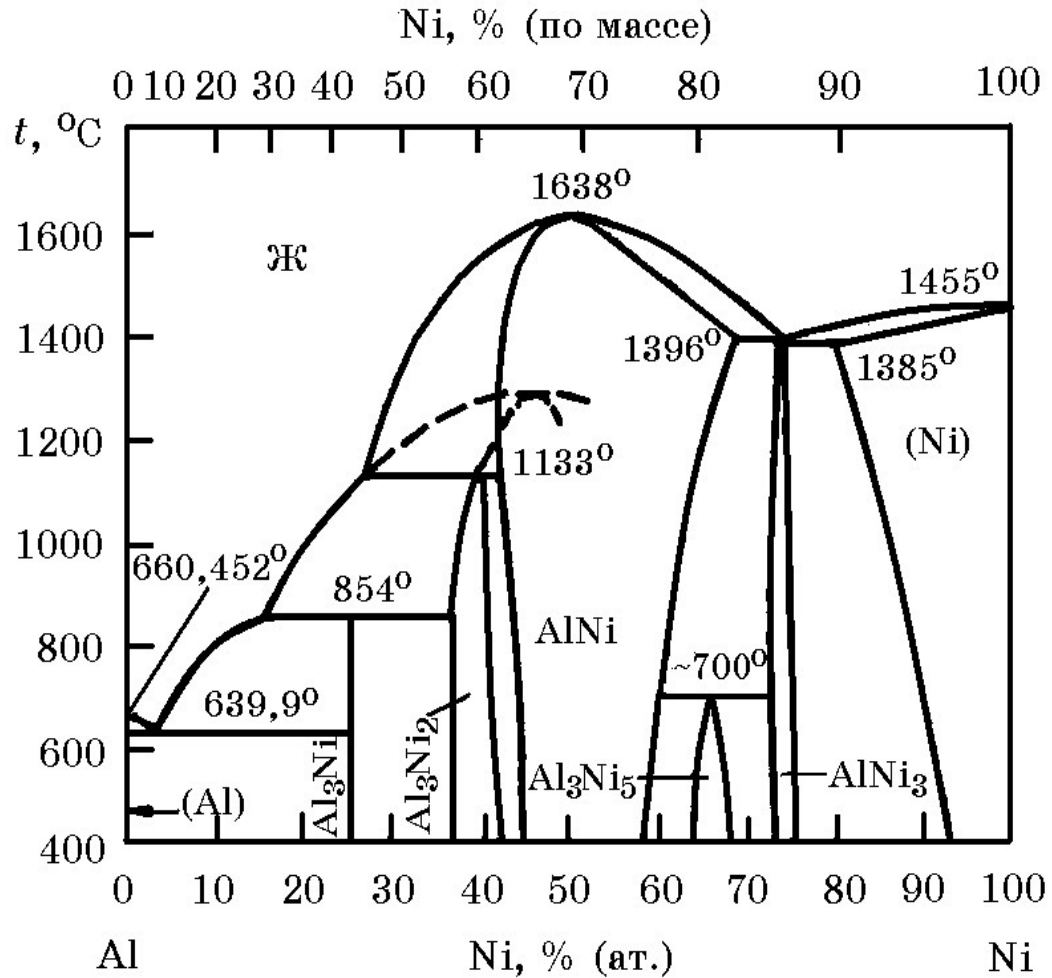


Рисунок 1.1 – Діаграма стану нікелю та його сплавів з алюмінієм

Наукові джерела свідчать, що додавання срібла в Ni-Al сплав призводить до утворення інтерметаліда Ag_2Al . У зв'язку з тим, що срібло вводиться за рахунок нікелю, а на утворення Ag_2Al витрачається невелика кількість алюмінію, зростання концентрації срібла супроводжується зрушенням фазової рівноваги в алюмінієвий кут. У сплавах кутового розрізу $NiAl_3$ -Ag, де атомні відношення Ni:Al зберігається постійним, додавання срібла призводить до утворення фази Ni_2Al_3 . Оскільки Ag_2Al не руйнується під дією луку, активність скелетних Ni-Ag каталізаторів залежить тільки від кількості й розмірів зерен $NiAl_2$ і Ni_2Al_3 . Тому підвищення каталітичної активності обумовлене подрібненням зерен алюмінідів

нікелю при модифікуванні, що призводить до зменшення ступеня всередині дифузійного гальмування. Особливо різко вплив останнього фактора позначається при легуванні сріблом Ni-Al сплавів багатих алюмінієм(75% Al). У зв'язку з цим всі зміни в каталітичній активності залежать тільки від стану цього алюмініда. Зростання концентрації срібла супроводжується зменшенням активності каталізаторів. Характер пористої структури при цьому не змінюється настільки суттєво, щоб цим можна було пояснити зниження активності каталізатора. Зіставлення даних досліджень [8] за активністю Ni-Ag каталізаторів показує, що зниження активності корелює з розмірами зерен $NiAl_3$, введення срібла спричиняє укрупнення зерен цієї фази.

Таким чином, для Ni-Al сплавів підвищення вмісту благородного компонента вище за 7% призводить до зменшення активності, питомої поверхні, пористості каталізаторів, зміщення максимуму розподілу обсягу пор за розмірами в бік менших радіусів, зміна форми йор і фактора їх ефективності. Вплив домішок срібла проявляється лише в зміщенні рівноваги в системі Ni-Al, тобто срібло відповідно до класифікації А.Б. Фасмана, можна віднести до домішок типу Nb та W.

Інша картина спостерігається при модифікуванні Ni-Al сплаву платиною. Модифікування Ni-Al платиною супроводжується утворенням фази Ni_3PtAl_8 . Платина в $NiAl_3$ практично не розчиняється. Додавання платини значно (в 1,5 рази) підвищує питому поверхню і пористість каталізатора, а частка перехідних йор і середній радіус пор у них трохи нижче, ніж у нікелю з $NiAl_3$. Найбільший позитивний ефект досягається при вмісті 1-3% Pt. Подальше підвищення вмісту платини не призводить до збільшення каталітичної активності, навіть якщо унеможливити вплив зміни вмісту $NiAl_3$ в початкових сплавах. Очевидно, в такому випадку цей чинник відіграє другорядну роль. Основний вплив на

властивості каталізаторів, цілком ймовірно, має зміна складу активних центрів, спричинена утворенням твердих розчинів платини в нікелі.

Широко застосовується при виробництві каталізаторів модифікування каталітичних систем перехідними металами. У більшості випадків модифікування сприяє збільшенню каталітичної активності, зміна якої можлива в широкому діапазоні шляхом варіювання вмісту домішки. На практиці часто застосовують в якості каталізаторів модифіковані потрійні системи Ni-M-Al сплавів з домішкою dM-перехідних металів періодичної системи елементів. Інтерес до таких стимуляторів обумовлений подібністю електронної будови і каталітичної активності їх з металами. Це уможливорює заміну дорогих благородних металів відповідними сполуками $d^2 - d^4$ елементів.

Домішки до 20% мас. перехідних d-металів у системі Ni-50% Al зміщують перитектичну рівновагу між інтерметалідами в області температур 600-800°C і збагачують фази ромбічної структури $NiAl_3$.

Найбільший практичний інтерес в якості активних контактів окислення оксиду вуглецю та вуглеводнів можуть представляти системи з кобальтом і залізом. Згідно з даними, в якості низькотемпературних каталізаторів більш доцільно застосовувати кобальтові системи, ніж залізні, загалом ряд активності виглядає так: $Ni > Co > Fe$. Вважається, що такі системи за Co будуть мати підвищену каталітичну активність і за одними з них система, що містить кобальт, проявляє значно більшу каталітичну активність.

Як відомо, природа і концентрація легуючих домішок і режим термічної обробки істотно впливає на фазовий склад і каталітичні властивості вихідних сплавів. Широко використовуються в якості легуючих домішок для Ni-Al каталізаторів Cr, Mo, W, Mn, Fe і Cu.

В литих і відпалених при 300°C сплавах введення хрому зміщує рівновагу в бік нікелевого кута, а в відпалених при 800 і 900°C введення хрому практично

не виливає. Із збільшенням вмісту молібдену відношення концентрації $\text{NiAl}_3 / \text{Ni}_2\text{Al}_3$ в литих і відпалених при 300°C не змінюється. При високотемпературному відпалі сплавів з малою кількістю молібдену рівновага зміщується в бік алюмінієвого кута, а з великою кількістю молібдену - в сторону нікелевих кутів. Від вмісту вольфраму відношення $\text{NiAl}_3/\text{Ni}_2\text{Al}_3$ майже не залежить, але збільшується при відпалі вихідних сплавів. Введення вольфраму в Ni-Al сплав призводить до диспергуванню зерен алюмінідів нікелю і зростання гілок дендритів. Залізо навіть у значній кількості відчутних змін не спричиняє.

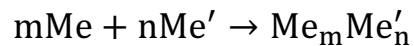
Міжплощинна відстань алюмінідів нікелю в Ni-Al сплавах залежать від концентрації легуючих елементів. Найбільш різкі зміни спричиняють залізо і хром (до $0,03\text{\AA}$), найменше - вольфрам. Це явище обумовлено розчиненням третього компонента $\text{NiAl}_3 / \text{Ni}_2\text{Al}_3$.

При вилуговуванні сплавів легуючі домішки частково розчиняються: найінтенсивніше молібден, а найменшою мірою залізо. У каталізаторах з домішками Cr, Mo, W та Fe міститься 7-18, 7-10, 7-16 і 11-15% алюмінію.

Таким чином, за характером залежності між швидкістю окислення і режимом термообробки вихідних сплавів каталізатори можна розділити на дві групи. До першої групи належать системи, де легуючі компоненти наявні в металевому стані або у вигляді добре закристалізованих окислів, що дають чіткі рефлекси на рентгенограмах (Co, Fe, Cr, W та ін.). Активність таких каталізаторів визначається розмірами зерен, концентрацією і ступенем рівноваги алюмінідів нікелю. До другої групи належать системи, де легуючі компоненти переходять у процесі вилуговування в надзвичайно дисперсні кристалічні або аморфні оксидні.

1.2 Аналіз методів отримання пористих структур інтерметалідних сплавів

Інтерметалідні сплави в даний час отримують різними методами, огляд яких поданий в роботах [11-12]. Даною тематикою займаються ряд науково-дослідних інститутів України та інших європейських країн. У своїх дослідженнях учені використовують різні методи отримання інтерметалідів. Методи, використані для отримання сплавів, відносяться як до області металургії, так і матеріалознавства і обробки металів. Серед них можна виділити виплавку в дугових та індукційних печах, отримання метало електрошлакової переплавки в інертній атмосфері під «активними» флюсами алюмотермічне відновлення кисневих і галоїдних сполук, електролітичне виділення кристалів інтерметалідів з розплавів, гідридно-калькйє відновлення. деформаційні методи, методи порошкової металургії та ін.. Найбільш простим і широко використовуваним методом є синтез компонента який проводиться за схемою:



двома основними способами: плавленням або спіканням. При отриманні інтерметалідних сполук спіканням початкові компоненти беруть у вигляд суміші порошків, які піддають нагріванню. В даному випадку на звичайне спікання, що приводить до ущільнення, накладається хімічна реакція синтезу сполуки, яка істотно змінює умови процесу. Утворення нової сполуки супроводжувались не тільки ущільненням, але і збільшенням об'єму реакційної системи [11]. У зв'язку з екзотермічністю процесу утворення інтерметалідів у процесі спікання спостерігаються значне розігрівання реагуючої маси [11], може призводити до її викидів. Зазвичай процес проводять у режим твердофазного

(низькотемпературного) синтезу, при якому не досягають критичні умови. Називається цей процес реакційним спіканням [11]. Швидкість його визначається швидкістю гетеродифузії, а фазовий склад продукту співвідношенням елементів, діаграмою стану та близькістю системи до рівноваги. Досягненню рівноваги сприяє подрібнення порошку, його ретельне перемішування і щільний контакт між окремими частинками.

Прямий сплав металевих компонентів здійснюється виплавою в дугових або індукційних печах. При дуговій плавні досягаються високі температури, що втяг плавити будь-які інтерметаліди. В даному випадку реакція протікає швидко і можливість забруднення зводиться до мінімуму застосуванням поохолодженого піддону та інертного середовища. Головним обмеженням застосування цього методу є летючість елементів при температурах плавлення. Крім того, охолодження піддону водою створює різкий температурний градієнт у зливку, що призводить до нерівноважних умов. Тому для отримання гомогенного сплаву зливок зазвичай переплавляють кілька разів [12]. Водночас складність виплавки об'ємних зливок зростає при переході до сплавів з понижених! вмістом алюмінію і складнолегованих сачавів. Це відбувається, перш за все, через проблему розтріскування, спричинену складними фазовими перетвореннями і супутніми їм об'ємними ефектами в процесі затвердіння і охолодження зливка [12].

При індукційній плавці нагрів здійснюють струмами, які циркулюють під дією змінного магнітного поля або в металевій шихті, або в проміжному нагрівані (трубка з графіту або тугоплавкого металу), що поміщається між індуктором і тиглем. Температура процесу регулюється зміною потужності, що підводиться до індуктора. Плавлення здійснюють або у вакуумі, або в інертному газі у водоохолоджуваному тиглі, що є одночасно проміжним нагрівачем [12]. Недоліками застосування водоохолоджуваного тигля є розвиток високих

термічних напружень у застиглому зливку. До недоліків даних методів також можна віднести значні електрозатрати, хімічну неоднорідність отриманого матеріалу.

Останнім часом для отримання початкових сплавів застосовуються методи порошкової металургії – спікання заздалегідь спресованих сумішей порошків у відновній або інертній атмосфері при 660 – 700 °С. [18]. Зокрема, доволі перспективним є застосування порошкових технологій при використанні методу саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС), відкритого О.Г. Мержановим і заснованого на використанні внутрішньої енергії початкових реагентів [14]. СВС позбавлений характеризується низькими енерговитратами, коротким часом синтезу, простотою устаткування і можливістю одностадійного перетворення неорганічних матеріалів у кінцеві продукти, чистота яких визначається чистотою початкових компонентів. Все це сприяє широкому використанню СВС для отримання різних матеріалів, у тому числі й інтерметалідних сполук.

Саморозповсюджувальний високотемпературний синтез є сильною взаємодією хімічних елементів у конденсованій фазі, здатною до мимовільного розповсюдження у вигляді хвилі горіння.

Метод СВС вперше був застосований для синтезу тугоплавких неорганічних сполук. За подальші роки коло продуктів СВС настільки розширилося, що навряд чи хто-небудь сьогодні може назвати точну кількість сполук, матеріалів і виробів, які були отримані методом СВС в лабораторних або промислових умовах. Очевидно, що рахунок тут йде на сотні. Тому в сучасному, доволі розширеному тлумаченні, СВС є процесами горіння будь-якої хімічної природи які приводять до утворення цінних в практичному відношенні продуктів, що конденсують. Середовище здатне реагувати в режимі СВС, може бути різним: твердим, рідким, газоподібним, змішаним. Важливо, щоб продукт

горіння, що охолонув, був твердою речовиною та, становив інтерес для подальшого використання. Схему процесу СВС можна представити в такому вигляді (рис. 1.2). Використовуючи цю схему, виділимо найбільш типові різновиди СВС [15].

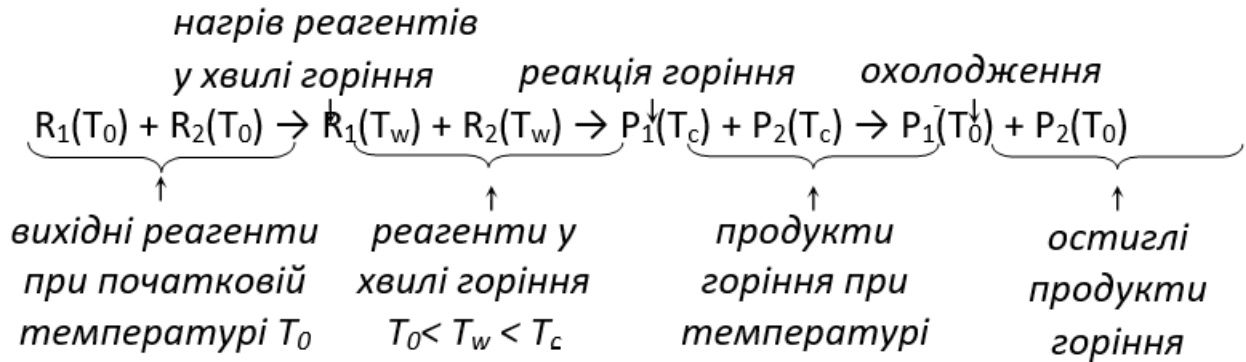


Рисунок 1.2 – Схема процесу високотемпературного синтезу

Часто до СВС відносять процеси з $R_1(T_w)$, $R_2(T_w)$, $P_1(T_c)$, $P_2(T_c)$ – l (інші). З фізико-хімічної точки зору це, ймовірно, може бути віднесене до рідкопаливного горіння, тому що тверді продукти утворюються лише при остиганні й кристалізації. Однак основний розвиток воно одержало у зв'язку із проблемами твердопаливне горіння і СВС.

Важливий клас СВС складає горіння гібридних систем тверде-газ, у яких $R_1(T_0)$ - s, а $R_2(T_0)$ - g при різних станах у хвилі (при T_w). Відомі також, але менш досліджені ситуації, коли один з вихідних реагентів рідкий (наприклад екзотичний варіант горіння в рідкому азоті).

В сфері твердопаливного горіння почав проявлятися інтерес до горіння газів, що утворюють конденсовані продукти: $R_1(T_0)$ і $R_2(T_0)$ – g, $P_1(T_c)$ або $P_2(T_c)$ -s, хоча по суті цей процес ближче до газопаливного горіння. Він одержав назву «конденсаційне горіння газів».

1.3 Особливості термохімічного пресування та його застосування для отримання інтерметалідів

Термохімічне пресування є одним із різновидів СВС-технології. Це тип технології, в якому гарячі пористі продукти синтезу, які ще не встигли охолонути, ущільнюються зовнішніми силовими діями (пресуванням, екструзією, прокаткою, обробкою вибухом). Мета - отримання безпористих матеріалів і виробів заданої форми з використанням пластичних властивостей продукту горіння при високих температурах.

Технологія починається з вибору і підготовки початкової сировини. Її характеристик, які в свою чергу впливають на якість кінцевого матеріалу, одержуваного при термохімічному пресуванні [16]. До основних показників, що характеризують вихідні матеріали, відносяться: дисперсність, вміст домішок (особливо домішок, схильних до газифікації в процесі горіння), формі частинок, забруднення адсорбованими, механічними і розчиненими домішками» впливу дисперсності початкового порошку титану на розмір зерен інтерметалідів в компактованих продуктах синтезу системи NiAl показало, що із збільшенням дисперсності титану від 2...20 мкм до 100...160, мкм, середній розмір зерен інтерметалідів збільшується від 2...3 до 20 мкм. Таким чином, початкові порошки компонентів суміші повинні бути доволі дрібними.

Змішування є одним з важливих етапів приготування шихти для синтезу. Воно повинно забезпечити необхідний ступінь гомогенності (однорідності) суміші початкових порошків і не повинне супроводжуватись забрудненням суміші домішками. Однорідність шихти контролювалася хімічним аналізом проб, які постійно бралися з різних ділянок суміші під час змішування. Сухе змішування проводилося у повітряному середовищі, або у вакуумі, мокре – в середовищі спирту. Дослідження показало, що мокре змішування має як перевагу

- отримання високої однорідності шихти за короткий час змішування, і недолік - складність видалення залишків рідини і вступ її в реакції гідролізу. Тому в технології термохімічного пресування рекомендується проводити змішування сухим способом у вакуумі або на повітрі.

З приготованої суміші початкових порошків пресується шихтовий брикет або шихтова заготівка. Її відносна густина помітно впливає на розмір зерна фази інтерметаліду компактованого матеріалу (рис. 1.3).

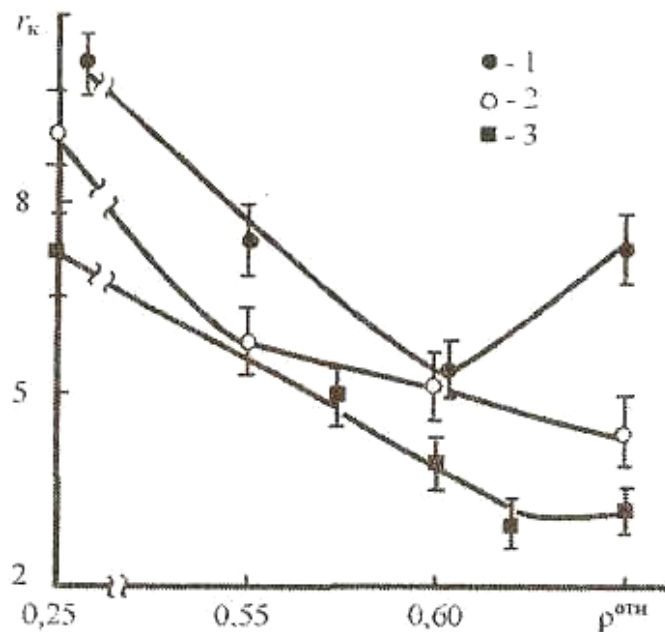


Рисунок 1.3 – Залежність середнього розміру зерна фази інтерметаліду в компактованому матеріалі від відносної щільності матеріалу

Як видно з рисунку 1.3, ця залежність має екстремальний характер і розмір зерна стає мінімальним при певному (оптимальному) значенні відносної щільності, що перебуває в інтервалі від 0,60 до 0,65. Відповідно до цього вирівнюється і тиск пресування шихтової заготівки, що б забезпечити оптимальне значення її відносно щільності.

Далі послідовність операцій у технології термохімічного пресування будується відповідно до тимчасової діаграми (рис. 1.4.).

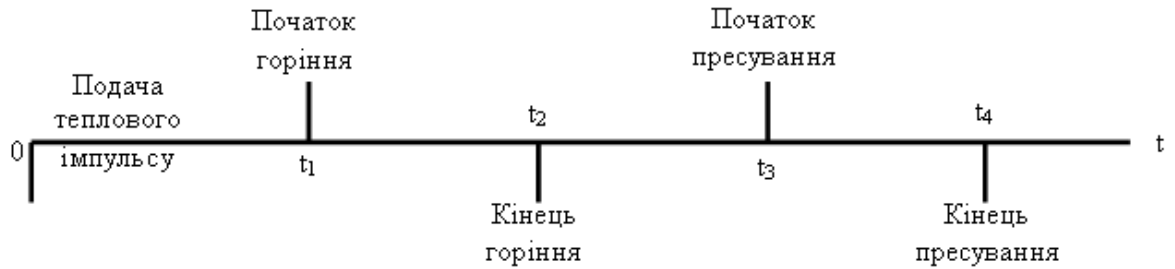


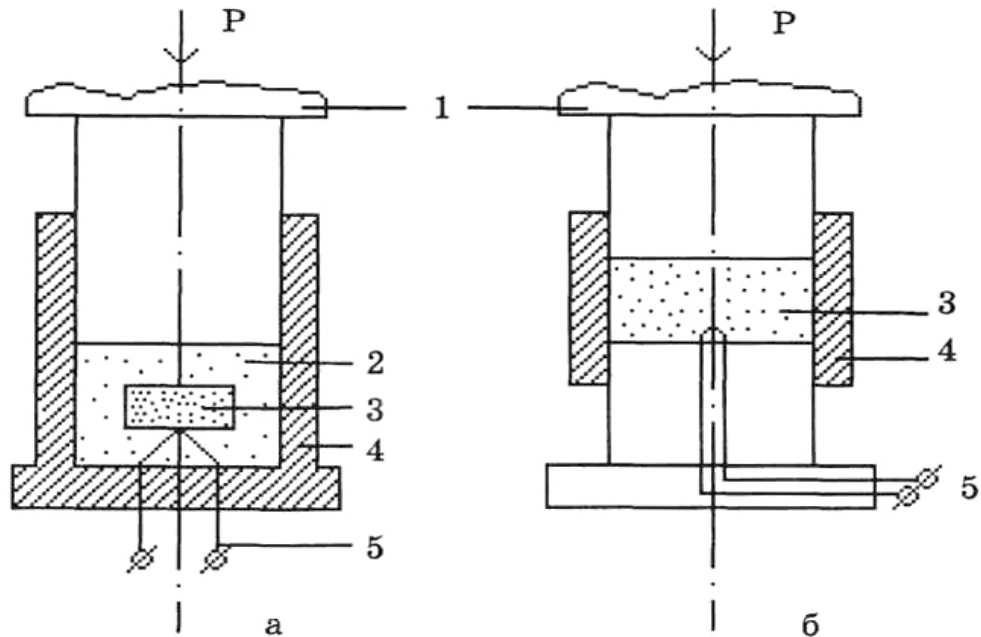
Рисунок 1.4 – Тимчасова діаграма процесу термохімічного пресування

Термохімічне пресування є розробленим способом в силовому СВС-компактуванні.

Для здійснення термохімічного пресування використовуються такі операції. З порошків металів і неметалів виготовляється багатокомпонентна, реакційна шихта. Заздалегідь в окремій прес-формі пресується шихтовий брикет (шихтова заготовка). Брикет поміщається в реакційну прес-форму в інертне порошкове середовище сипкою теплоізолятора, в якості якою найчастіше використовується пісок. Пісок добре відводить гази, що виділяються при горінні, і рівномірно передає тиск на пресований брикет. Пропусканням електричного струму через запальник ініціюється горіння Шихтового брикету. Час проходження хвилі горіння по шихтовій заготовці задає час синтезу (реакції) t_R – 0,5... 15 с. Після закінчення горіння, через певний час витримки пресування (1...5 с), який необхідний для відведення домішкових газів починається додаток тиску пресування (компактування) P_K і витримка зразка, що пресується під цим тиском. Час витримки визначає час компактування t_K – 3...120 с.

Відзначимо, що представлена на рисунку 1.5 а схема термохімічного пресування застосовується для отримання малогабаритних плоских тврдосплавних заготовок, співвідношення товщини до діаметра (довжини) D менше $1/4$, а габаритний розмір $D < 100$ мм. Наявність теплоізолятора обов'язково для малогабаритних заготовок, які мають малий час охолодження продуктів СВС після закінчення горіння. Без теплоізоляції такі заготовки

охолоняють за рахунок теплопроводу в сталеву прес-форму швидше, ніж відбувається процес ущільнення продуктів СВС за рахунок компактування, тобто $t_0 \ll t_K$. В результаті залишкова пористість продуктів СВС залишається високою і безпористий стан твердосплавної заготовки не досягається.



1 – пуансон; 2 – теплоізолятор; 3 – шихта; 4 – перс-форма; 5 – ініціюючий пристрій

а – для тонких заготовель, б – для великогабаритних заготовель

Рисунок 1.5 – Принципові схеми проведення процесу термохімічного пресування [17]

Для досягнення компактного безпористого стану необхідне виконання умови:

$$T_k \leq T_0$$

Наявність оболонки з сипкого теплоізолятора, в яку поміщається шихтова заготовка, значно збільшує час остигання продуктів синтезу та сприяє виконанню умов для досягнення компактного безпористого стану. Важливою характеристикою є газопроникність теплоізоляційної оболонки, яка дозволяє

виводити гази, що виділяються під час синтезу, сприяючи при цьому формуванню безпористого стану. Перевагою такої схеми є простота проведення процесу пресування. Проте недоліком є складність збереження форми початкової шихтової заготовки, оскільки в даній схемі теплоізолююча оболонка з сипкого матеріалу може деформуватися при пресуванні разом із цільовим продуктом, втрачаючи його початкову форму.

У разі габаритних заготовок з масою значно більшою за 1 кг час охолодження продуктів синтезу є, довгим. Тут немає необхідності використовувати сипкий теплоізолятор навкруги шихтової заготовки, що хімічне дозволяє одержувати компактні твердосплавні заготовки заданої форми, які вимагають меншої механічної обробки в розмірі (рис. 1.5, б).

Таким чином, показано, що в умовах синхронізації процесів саморозповсюджувального високотемпературною синтезу та динамічного компактування продукту синтезу можна отримати компактний інтерметалідний сплав з високодисперсною структурою, розмір зерен в якому значно менше, ніж сплавах, отриманих методами лиття, спікання або ударно-хвильової дії на синтезований продукт. Подрібнення зерна інтерметалідного сплаву в процесі його синтезу під тиском відбувається в результаті пластичної деформації продукту синтезу та високих швидкостей охолодження. Більш високу ефективність процесу подрібнення зерен структури інтерметалідного сплаву можна досягти при інтенсивній пластичній деформації синтезованого сплаву в процесі формування зерен структури під час високотемпературною синтезу сплаву під тиском. Наприклад, шляхом екструзії синтезованого інтерметалідного сплаву через отвір (калібр) у прес-формі безпосередньо під час температурного синтезу під тиском (термохімічного пресування).

1.4 Висновки до розділу 1

Всі характеристики каталізаторів – фазовий склад і структура, питома поверхня і пористість, форма і розміри пор, активність і селективність – визначаються, головним чином, фазовим складом і мікроструктурою вихідних сплавів.

Найбільш поширеним способом підвищення активності каталізаторів є легування Ni-Al сплавів домішками перехідних і неперехідних металів. Однак вибір оптимальних каталізаторів досі проводиться, переважно, емпіричним шляхом. Це відбувається внаслідок відсутності повної ясності в характері взаємозв'язку між фазовим складом вихідних сплавів, пористою структурою і фізико-хімічними властивостями одержуваних з них каталізаторів. Наразі можна вважати доведеним, що при легуванні домішками впливають на цілу гаму мікро- і макрофакторів. У зв'язку з цим всі висновки про механізм промотування, а також підбір оптимальних каталізаторів повинні ґрунтуватися на результатах комплексного фізико-хімічного дослідження, що дозволяє вивчити роль окремих чинників і визначити їх роль у сумарних показниках каталізаторів.

Дієвим засобом управління процесом оптимізації є, як відомо, зміна природи і концентрації компонента вихідного сплаву, що видаляється, регулювання величини компонентів реакційної суміші, складу і щільності суміші, температури процесу та вмісту в суміші різного роду домішок, що прискорюють процес або стабілізують процес, режиму їх термообробки, варіювання умов вилуговування. Правильне використання кожного з цих засобів і обґрунтований вибір їх різних комбінацій можливе лише при глибокому розумінні сенсу їх дій. Проте механізм дії багатьох прискорювачів реакцій до теперішнього часу не

з'ясований, не встановлено загального критерію та не вироблено єдиної методики оцінки та порівняння ефективної дії різних прискорювачів.

2 ДОСЛІДНИЦЬКО-РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

2.1 Моделювання деформаційних і реологічних параметрів синтезу інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування

На основі розгляду наукових робіт з моделювання процесів синтезу інтерметалідних сплавів [18, 19], а також наших попередніх досліджень процесів термохімічного пресування [20, 21], здійснено спробу встановити основні закономірності впливу деформації на процеси структуроутворення. Метою було визначити шляхи і способи управління процесами формування структури і властивостей виробів під впливом пластичної деформації. Для вирішення цієї проблеми був використаний метод математичного моделювання, в рамках якого можна виділити наступні основні етапи: ідеалізація внутрішніх властивостей заданого процесу (об'єкта) і зовнішніх впливів (побудова фізичної моделі); математичне формулювання поведінки фізичної моделі (побудова математичної моделі); вибір методу дослідження математичної моделі та проведення цього дослідження; аналіз отриманого математичного результату.

При математичному описі термохімічного пресування важливо враховувати термokinематичні характеристики процесу, такі як швидкість руху реагуючої речовини та його макроскопічна щільність. Тому разом з кінетичними рівняннями для формування інтерметалідної структури, енергії активації і хімічного перетворення, необхідно використовувати рівняння реології. Ці рівняння застосовуються для опису реодинамічних моделей, що дозволяє проводити числові розрахунки кінетичних залежностей основних параметрів процесу пресування продукту високотемпературного синтезу. Такий підхід дозволяє враховувати температуру синтезу, повноту хімічного перетворення,

макроскопічну щільність продукту синтезу, рівень пружного напруження в продукті, швидкість його пластичної деформації та розмір зерна кінцевого продукту. Це дозволяє отримати більш повний і точний опис процесу термохімічного пресування і використовувати числові методи для аналізу його параметрів.

Початковим матеріалом для синтезу інтерметалідної сполуки NiAl є порошкова суміш нікелю з алюмінієм, вміщена у вигляді брикету в закриту прес-форму. Порошковий брикет розігрівається до заданої температури і самозаймається в режимі теплового вибуху при докладанні зовнішнього тиску, ід дією якого брикет деформується. Пластична деформація припиняється при охолодженні продукту синтезу до температури T_k , при якій він втрачає пластичність.

Для математичного опису процесу пресування продукту високотемпературного синтезу необхідно визначити систему рівнянь, що враховує розподіл термодинамічних і реологічних властивостей продукту синтезу в прес – формі. Вважаючи, що пресування відбувається в умовах одностороннього стиснення продукту синтезу при відсутності тертя на стінках прес – форми, можна записати вихідні рівняння:

1. Рівняння нерозривності [18]:

$$\frac{\partial(\rho\rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\rho_1V)}{\partial z} = 0. \quad (2.1)$$

2. Рівняння руху [18]:

$$\rho\rho_1 \left(\frac{\partial v}{\partial t} + V \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} \quad (2.2)$$

з реологічними співвідношеннями

$$\sigma_{zz} = \left(\frac{4}{3}\mu + \xi\right) \frac{\partial V}{\partial z}, \quad (2.3)$$

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \left(-\frac{2}{3}\mu + \xi\right) \frac{\partial V}{\partial z}. \quad (2.4)$$

де ρ – відносна щільність;

ρ_1 – щільність конденсованої фази;

t – час;

V – швидкість зв'язкової течії;

z – осьова координата;

$\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz}$ – радіальне, тангенціальне та осьове напруження;

μ, ξ – зсувна і об'ємна в'язкість.

Передбачається, що розподіл відносної щільності в початковій порошковій суміші є однорідним:

$$\rho(z, 0) = \rho_u.$$

У разі, коли щільність продукту синтезу відрізняється від щільності початкової порошкової суміші, можна записати:

$$\rho_1 = \frac{\rho_1 \rho_1}{\alpha \rho_c + (1 - \alpha) \rho_f},$$

де ρ_c – початкова щільність суміші:

$$\rho_c = \frac{\rho_{Ni} \rho_{Al}}{\rho_{Ni}(1 - c_0) + \rho_{Al} c_0},$$

де ρ_{Ni} – щільність нікелю;

ρ_{Al} – щільність алюмінію;

ρ_c – щільність продукту реакції, що утворюється;

α – глибина хімічного перетворення інтерметаліду в процесі синтезу;

c_0 – відносна масова концентрація нікелю в початковій бінарній порошковій суміші.

Глибина хімічного перетворення визначається як:

$$\frac{da}{dt} = f(\alpha)k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

де $f(\alpha)$ – кінетичний закон;

k_0 – передекспоненційний множник;

E – енергія активації хімічної реакції.

Згідно з роботою [19], кінетичний закон хімічної взаємодії інтерметалідної системи можна представити у вигляді:

$$f(\alpha) = (1 - \mu\alpha)(1 - \alpha)^{1-1/n}$$

де μ – коефіцієнт складу суміші, рівний відношенню коефіцієнта при легкоплавкому компоненті в стехіометричному рівнянні реакції до молярного коефіцієнта при цьому компоненті в суміші;

$n = 1, 2, 3$ – залежно від того, одно-, дво- або тривимірний фронт реакції переміщається всередину тугоплавкої частинки.

Залежність зсувної та об'ємної в'язкості продукту синтезу від його щільності має вигляд:

$$\mu(\rho) = \mu_1 \rho^m, \quad \xi(\rho) = \frac{4}{3} \mu(\rho) \frac{\rho}{1-\rho} \quad (2.5)$$

де $\mu_1 = \mu_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right)$ – в'язкість нестискаючої основи матеріалу;

μ_0, U – фізичні константи;

R – універсальна газова стала;

T – температура суміші;

m – показник ступеня.

3. Рівняння теплопровідності:

$$c_1 \rho \rho_1 \left[\frac{\partial(\rho T_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho V T_1)}{\partial t} \right] = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda(\rho) \frac{\partial T_1}{\partial t} \right] + \rho \rho_1 Q \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{2\chi_i}{r_i} (T_i - T_0), \quad (2.6)$$

де T_i – температура матеріалу в матриці ($i = 1$) і у прес-формі ($i = 2$);

$\lambda(\rho)$ – залежність від щільності теплопровідності матеріалу;

χ_i – ефективний коефіцієнт теплопередачі;

r_i – радіус перерізу матриці;

$c_s = c_{Ni} c_0 + c_{Al} (1 - c_0)$ – теплоємність вихідної суміші;

Q – тепловий ефект реакції утворення інтерметаліду NiAl;

T_0 – початкова температура.

Для опису процесу пресування інтерметалідного продукту синтезу в режимі теплового вибуху були зроблені такі допущення:

- Нагрівання і охолодження реагуючої порошкової системи в робочому просторі прес-форми протікають без температурного градієнта;
- продукт синтезу деформується в однорідно-напруженому стані;
- напруження на верхній межі початкового пресування за абсолютною величиною дорівнює силі пресування.

Таким чином, використовуючи рівняння (2.1) і співвідношення (2.2), (2.3), зміну щільності реагуючої в прес-формі порошкової системи можна записати у вигляді:

$$\frac{\partial(\rho\rho_1)}{\partial t} = \frac{\rho\rho_1 N}{4/3\mu+\xi} \quad (2.7)$$

де N – величина прикладеного тиску.

А рівняння теплового балансу продукту синтезу, з урахуванням ряду припущень, може набути такого вигляду:

$$c_1\rho\rho_1 \frac{\partial T}{\partial t} = \rho\rho_1 Q_{NiAl} \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \chi_i \frac{S}{V} (T - T_0), \quad (2.8)$$

де S – загальна площа внутрішньої поверхні прес-форми;

V – об'єм прес-форми.

Рівняння (2.7) та (2.8) дозволяють провести кількісну оцінку параметрів процесу термохімічного пресування синтезованого під тиском інтерметалідного сплаву. Процес формування структури в синтезованому під тиском продуктів розглядається в припущенні, що початковий розмір зерна відповідає розміру початкових частинок тугоплавкого компонента (нікелю), тобто $D_0 = D_{Ni}$ (D_0 – діаметр частинки нікелю).

Кінетика зростання зерен в результаті рекристалізації синтезованого інтерметалідного продукту оцінюється з рівняння [19]:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \frac{K(T_1)}{D^h}, \quad (2.9)$$

де D – початковий розмір (діаметр) зерна;

$K = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ – залежна від температури константа;

k_0 – передекспонентний множник;

E_a – енергія активації зростання зерна;

h – показник ступеня, за величиною близький до 1.

Величина деформації синтезованого продукту при пресуванні визначається з рівняння:

$$\varepsilon = \frac{r_1^2 - r_2^2}{r_1^2}. \quad (2.10)$$

Залежність розміру зерна синтезованого продукту від ступеня його деформації при пресуванні описується емпіричним співвідношенням:

$$D_\varepsilon = \frac{D}{\sqrt[3]{A\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{кр}}\right)^2}}, \quad (2.11)$$

де $\varepsilon_{кр}$ – ступінь деформації, при якому відбувається утворення зародку рекристалізації ($\varepsilon_{кр} \approx 0,1$);

A – коефіцієнт форми перетину початкового зерна ($4\pi/3 < A < 6$).

Кількісну оцінку розміру зерна в інтерметалідному продукті синтезу після пресування можна провести, скориставшись рівнянням теплового балансу (2.8) і провівши в (2.9) заміну похідної за годиною на похідну по температурі.

Таким чином, провівши необхідні перетворення, для кінцевого розміру зерна інтерметалідних продуктів при термохімічному пресуванні можна записати:

$$D_k = \sqrt{D_\varepsilon^2 + \frac{c\rho_0\rho_c r_2 RT_{ad}^2}{\chi_2 E_a (T_{ad} - T_0)} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{ad}}\right)}. \quad (2.12)$$

З рівняння (2.12) видно, що кінцевий розмір зерна в продукті пресування залежить від розміру зерна синтезованого в прес-формі продукту D_0 , ступеня деформації ε синтезованого продукту при пресуванні, адіабатичні температури синтезу T_{ad} і швидкості його охолодження (залежить від температури прес-форми T_0 , радіуса його поперечного перерізу r_2 і коефіцієнта теплообміну χ_2 синтезованого продукту зі стінками прес-форми).

Теорія Холла-Петча подіє таку залежність величини короткочасної границі текучості матеріалу $\sigma_{0,2}$ від величини зерна d і товщини ламелей при сегреації фаз [22]:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k_d}{\sqrt{d}} \quad (2.13)$$

де σ_0 – межа плинності текстурованого матеріалу;

k_d – константа матеріалу.

Механічні властивості дворівневої структури можна поліпшити при переході параметрів структурно-фазової сегреації d з мікронного на нанорозмірний рівень. Крім термічних умов, параметри сегреації оптимізуються введенням модифікуючих легуючих домішок, що впливають на значення коефіцієнтів k_d . Найкращий результат досягається при спільній дії цих факторів.

$$\sigma_{Ni_3Al} = \sigma_0 + \frac{k_d}{\sqrt{d}} = 437 + \frac{0,91}{\sqrt{25 \cdot 10^{-6}}} = 620 \text{ МПа}; \quad (2.14)$$

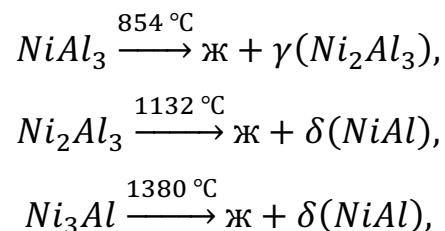
$$\sigma_{NiAl_3} = \sigma_0 + \frac{k_d}{\sqrt{d}} = 431 + \frac{0,91}{\sqrt{104 \cdot 10^{-6}}} = 520 \text{ МПа}. \quad (2.15)$$

Теоретичні вищезазначені розрахунки були проведені за допомогою моделі Холла-Петча, показали, що отримання сплаву Ni_3Al з наноструктурами ламелей має граничну міцність до 620 МПа, що більше на 100 більше, ніж у сплаві $NiAl_3$.

2.2 Особливості реакційних перетворень інтерметалідних Ni-Al сплавів

Для визначення теплового ефекту і енергії активації реакції в околиці розрахункової точки необхідно враховувати схеми хімічних реакцій, відповідно до яких утворюються і розкладаються інтерметалідні з'єднання (металеві фази). Діаграма стану системи компонентів суміші дозволяє досить просто визначати відповідну фазу продукту реакції за поточною температурі і стехіометрії складу компонент в околиці розрахункової точки (по відносній масовій частці компонент). Для утворення кожної фази продукту реакції експериментально визначені значення необхідної енергії активації і теплового ефекту реакції. Наприклад, в бінарній системі Ni-Al утворюються чотири інтерметалідних з'єднання: NiAl₃ (β-фаза, E_β = 15 ккал/моль), Ni₂Al₃ (γ-фаза, E_γ = 18 ккал/моль), NiAl (δ-фаза, E_δ = 22 ккал/моль) і Ni₃Al (ε-фаза, E_ε = 30 ккал/моль). Дві фази утворюють тверді розчини на основі Al і Ni – відповідно α-фаза і ζ-фаза. Відповідно до діаграмою стану системи Ni–Al, яка представлена в джерелах [23, 24], з'єднання Ni₂Al₃ і Ni₃Al характеризуються відносно вузькими областями гомогенності, NiAl – широкої, а фаза NiAl₃ відповідає формальному складу. Утворення і розпад фаз з урахуванням теплових ефектів реакції згідно діаграмі стану наведені в таблиці 2.1.

Фази NiAl₃, Ni₂Al₃ та Ni₃Al утворюються за перитектичними реакціями, тобто при нагріванні розкладаються по схемам [24]:



Таблиця 2.1 – Реакційна дифузія в системі

Металохімічна реакція	Температурний діапазон реакції
Утворення фаз	
$Al + 3Ni \rightarrow Ni_3Al + 37,6 \text{ ккал}$	$T_{Al} \leq T < T_{\varepsilon},$ $T_{\varepsilon} = 1380 \text{ }^{\circ}\text{C}$
$2Al + Ni_3Al \rightarrow 3NiAl + 46,7 \text{ ккал}$	$T_{Al} \leq T < T_{\delta},$ $T_{\delta} = 1638 \text{ }^{\circ}\text{C}$
$Al + 2NiAl \rightarrow Ni_2Al_3 - 15,4 \text{ ккал}$	$T_{Al} \leq T < T_{\gamma},$ $T_{\gamma} = 1132 \text{ }^{\circ}\text{C}$
$3Al + Ni_2Al_3 \rightarrow 2NiAl_3 + 13,8 \text{ ккал}$	$T_{Al} \leq T < T_{\beta},$ $T_{\beta} = 854 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Розпад фаз	
$Ni_3Al \rightarrow NiAl + 2Ni - 9,5 \text{ ккал}$	$T \geq T_{\varepsilon}$
$NiAl \rightarrow Ni + Al - 28,1 \text{ ккал}$	$T \geq T_{\delta}$
$Ni_2Al_3 \rightarrow 2NiAl + Al + 15,4 \text{ ккал}$	$T \geq T_{\gamma}$
$2NiAl_3 \rightarrow Ni_2Al_3 + 3Al - 13,8 \text{ ккал}$	$T \geq T_{\beta}$

Структура шару продуктів взаємодії підтверджує складність і неоднозначність процесів, що протікають на межі розділу компонентів. Єдиної теорії дифузійного взаємодії між твердим і рідким металами в даний час не існує.

В роботі [24] запропоновано підхід, в якому дано опис кінетики росту інтерметалідних фаз в межах мезоосредку і базуються на наступних спрощують припущеннях:

- утворення інтерметаліда лімітується дифузією одного компонента, що переміщається повільніше;
- на міжфазних межах швидко встановлюється локальне термодинамічна рівновага (кінетика процесу чисто дифузійна);
- залежність коефіцієнтів дифузії від концентрації нехтується;
- вплив міжфазного поверхневого натягу і ефектів термопружності не враховується.

В умовах синхронізації теплових процесів СВС і динамічного компактування продукту синтезу можна отримати компактний інтерметалідний сплав з високодисперсною структурою, розмір зерен в якому менше, ніж у сплавах, отриманими методами лиття, спікання або ударно-хвильової дії на синтезований продукт. Подрібнення зерна інтерметалідного сплаву в процесі його синтезу під тиском відбувається в результаті пластичної деформації продукту синтезу та високих швидкостей охолодження.

Високотемпературний синтез інтерметалідного сплаву $\delta - NiAl$ в порошковій суміші чистих елементів в умовах термохімічного пресування при тепловому вибуху при мінімальному зовнішньому тиску на суміш дозволяє отримати інтерметалідний продукт синтезу із середнім розміром зерна ~ 29 мкм. Збільшення ступеня пластичної деформації синтезованого під тиском інтерметалідного продукту в умовах інтенсивної пластичної деформації

дозволить на порядок знизити розмір зерна в кінцевому продукті і навіть сформувати в інтерметалідному сплаві субмікрокристалічну зернисту структуру.

Таким чином були інтегровані такі вихідні дані: $H_0 = 50$ мм, $r_1 = 25$ мм, $r_2 = 15$ мм, $T_{ад}(NiAl) = 1911$ К, $T_0 = 300$ К, $\rho_0 = 0,6$, $\rho_{Ni} = 8907$ кг/м³, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, $\mu = 0,14$, $\rho_{NiAl} = 5870$ кг/м³, $c_{NiAl} = 600 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \cdot \text{К}$, $E_a(NiAl) = 92,048 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $D_{Ni} = 100$ мкм.

За результатами розрахунку були отримані наступні дані:

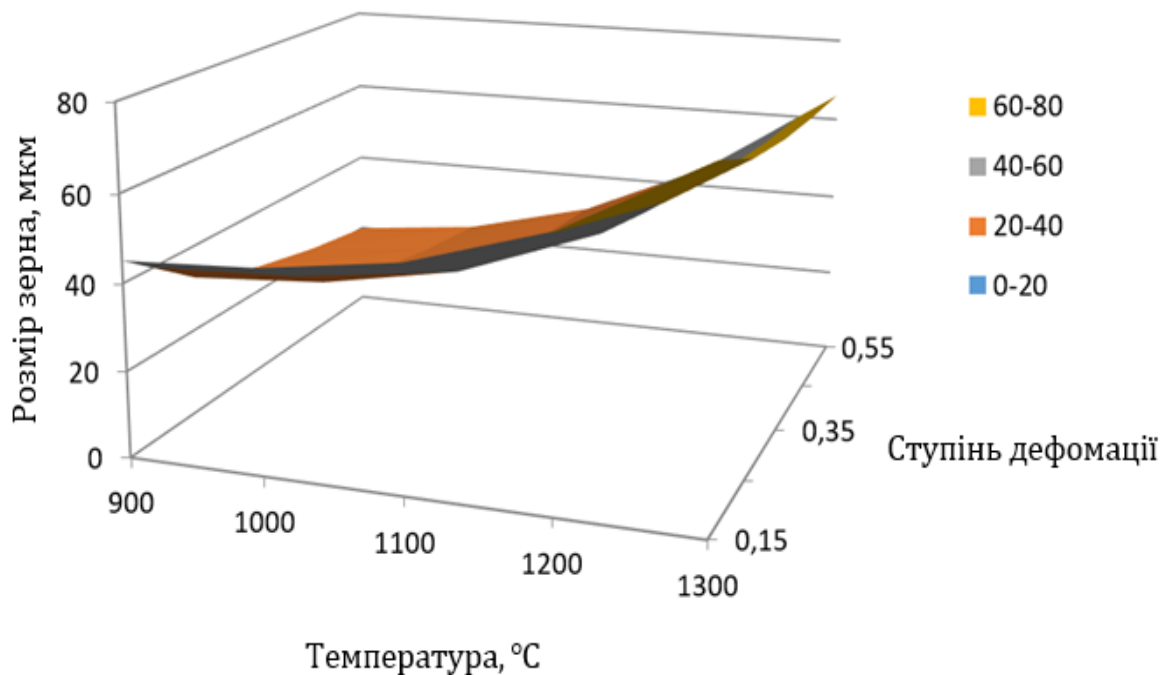


Рисунок 2.1 – Графік залежності кінцевого розміру зерна інтерметаліду NiAl від температури та ступеню його деформації

Високотемпературний синтез інтерметалідного сплаву $\gamma - Ni_2Al_3$ в порошковій суміші чистих елементів в умовах термохімічного пресування при тепловому вибуху при мінімальному зовнішньому тиску на суміш дозволяє отримати інтерметалідний продукт синтезу із середнім розміром зерна ~ 55 мкм. Збільшення ступеня пластичної деформації синтезованого під тиском

інтерметалідного продукту в умовах інтенсивної пластичної деформації дозволить на порядок знизити розмір зерна в кінцевому продукті і навіть сформувати в інтерметалідному сплаві субмікрокристалічну зернисту структуру.

Таким чином були інтегровані такі вихідні дані: $H_0 = 50$ мм, $r_1 = 25$ мм, $r_2 = 15$ мм, $T_{ад}(Ni_2Al_3) = 1405$ К, $T_0 = 300$ К, $\rho_0 = 0,6$, $\rho_{Ni} = 8907$ кг/м³, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, $\mu = 0,14$, $\rho_{Ni_2Al_3} = 4770$ кг/м³, $c_{Ni_2Al_3} = 726 \frac{Дж}{кг} \cdot К$, $E_a(Ni_2Al_3) = 75,312 \frac{кДж}{моль}$, $D_{Ni} = 100$ мкм.

За результатами розрахунку були отримані наступні дані:

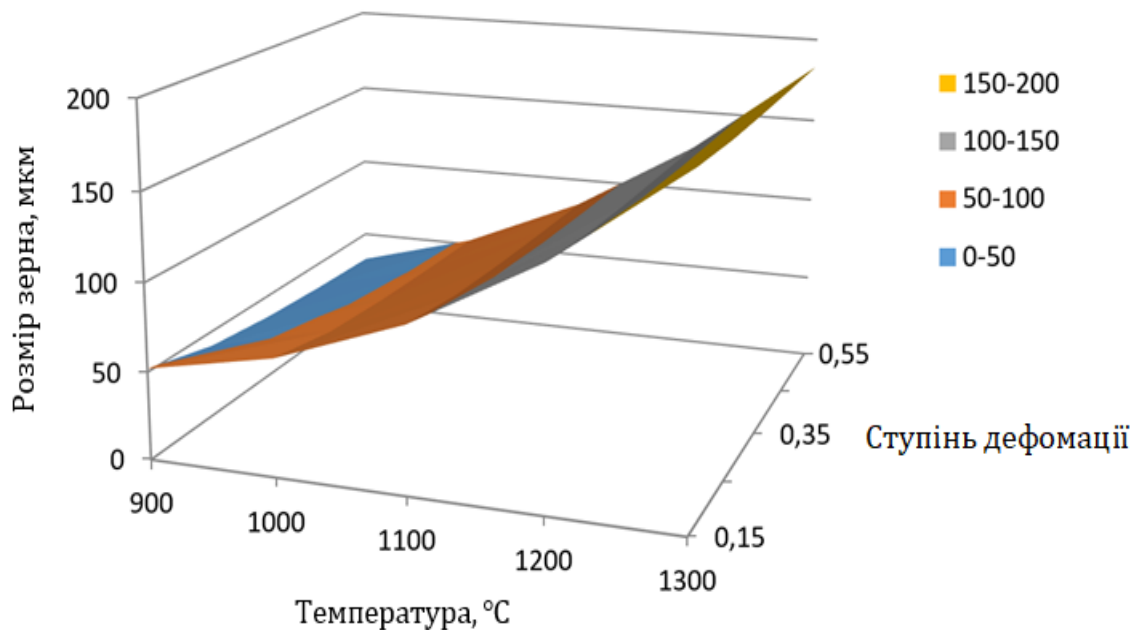


Рисунок 2.2 – Графік залежності кінцевого розміру зерна інтерметаліду Ni_2Al_3 від температури та ступеню його деформації

Високотемпературний синтез інтерметалідного сплаву $\beta - NiAl_3$ в порошковій суміші чистих елементів в умовах термохімічного пресування при тепловому вибуху при мінімальному зовнішньому тиску на суміш дозволяє отримати інтерметалідний продукт синтезу із середнім розміром зерна ~ 104 мкм. Збільшення ступеня пластичної деформації синтезованого під тиском

інтерметалідного продукту в умовах інтенсивної пластичної деформації дозволить на порядок знизити розмір зерна в кінцевому продукті і навіть сформувати в інтерметалідному сплаві субмікрокристалічну зернисту структуру.

Таким чином були інтегровані такі вихідні дані: $H_0 = 50$ мм, $r_1 = 25$ мм, $r_2 = 15$ мм, $T_{ад}(NiAl_3) = 1127$ К, $T_0 = 300$ К, $\rho_0 = 0,6$, $\rho_{Ni} = 8907$ кг/м³, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, $\mu = 0,14$, $\rho_{NiAl_3} = 3960$ кг/м³, $c_{NiAl_3} = 508 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}} \cdot \text{К}$, $E_a(NiAl_3) = 62,760 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $D_{Ni} = 100$ мкм.

За результатами розрахунку були отримані наступні дані:

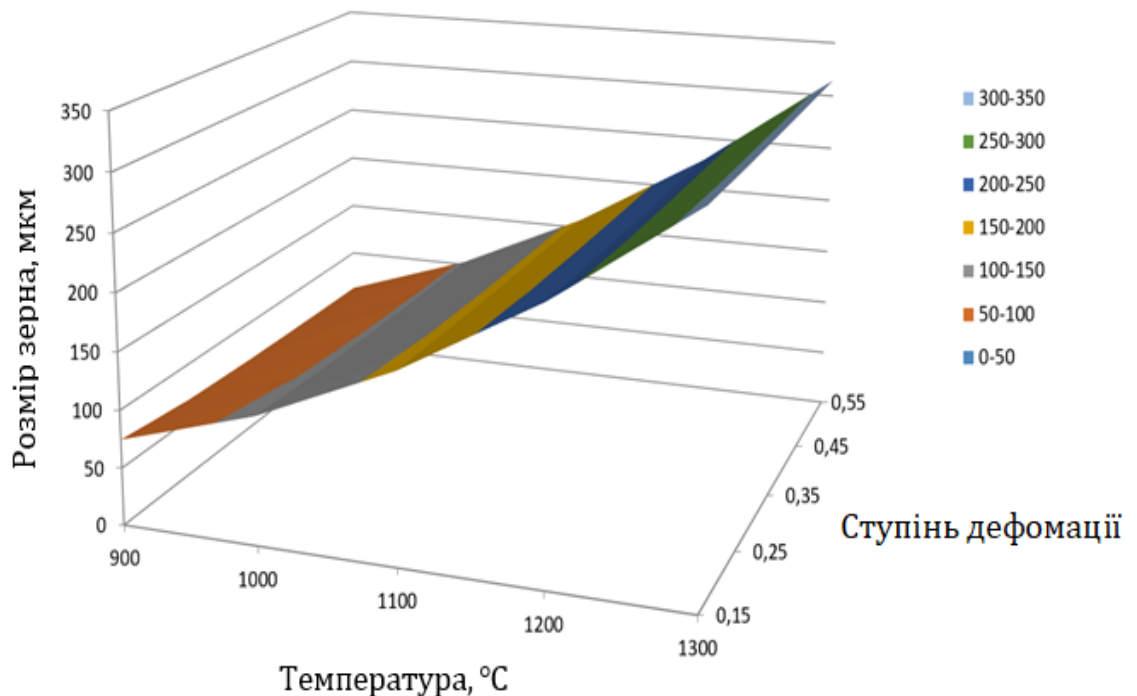


Рисунок 2.3 – Графік залежності кінцевого розміру зерна інтерметаліду $NiAl_3$ від температури та ступеню його деформації

Високотемпературний синтез інтерметалідного сплаву $\epsilon - Ni_3Al$ в порошковій суміші чистих елементів в умовах термохімічного пресування при тепловому вибуху при мінімальному зовнішньому тиску на суміш дозволяє отримати інтерметалідний продукт синтезу із середнім розміром зерна ~ 35 мкм.

Збільшення ступеня пластичної деформації синтезованого під тиском інтерметалідного продукту в умовах інтенсивної пластичної деформації дозволить на порядок знизити розмір зерна в кінцевому продукті і навіть сформувати в інтерметалідному сплаві субмікрокристалічну зернисту структуру.

Таким чином були інтегровані такі вихідні дані: $H_0 = 50$ мм, $r_1 = 25$ мм, $r_2 = 15$ мм, $T_{ад}(Ni_3Al) = 1911$ К, $T_0 = 300$ К, $\rho_0 = 0,6$, $\rho_{Ni} = 8907$ кг/м³, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, $\mu = 0,14$, $\rho_{Ni_3Al} = 7290$ кг/м³, $c_{Ni_3Al} = 644 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$ · К, $E_a(Ni_3Al) = 125,520 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $D_{Ni} = 100$ мкм.

За результатами розрахунку були отримані наступні дані:

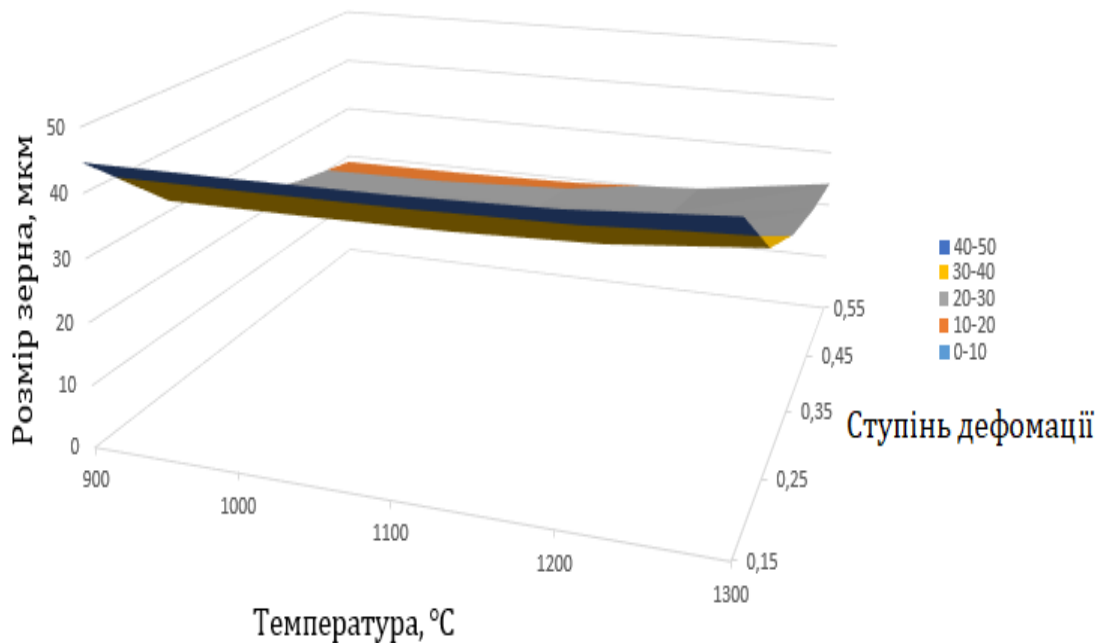


Рисунок 2.4 – Графік залежності кінцевого розміру зерна інтерметаліду Ni_3Al від температури та ступеню його деформації

2.3 Комп'ютерне моделювання процесів деформації

Комп'ютерне моделювання процесів гарячої деформації інтерметалідних $\delta - NiAl$ сплавів виконане з використанням програмного комплексу DEFORM.

Програма DEFORM – потужна система моделювання технологічних процесів, призначена для аналізу тривимірної поведінки металу при різних процесів обробки тиском. Програма заснована на методі кінцевих елементів, одному з найвідоміших, надійних і використовуваних у даний час розрахункових методів. Автоматичний сітковий генератор дозволяє будувати оптимізовану кінцево-елементну сітку, згущаючи її у найбільш критичних зонах. Крім того, програма надає важливу інформацію про перебіг матеріалу та розподіл температур під час процесу деформування, дозволяє моделювати повний перелік процесів обробки металів тиском і вирішувати завдання деформування і теплопередачі.

Таким чином, для першого експерименту були інтегровані такі вихідні дані: $H_0 = 50$ мм, $r_1 = 25$ мм, $r_2 = 15$ мм, $T_{ад}(NiAl_3) = 1127$ К, $T_0 = 300$ К, $\rho_0 = 0,6$, $\rho_{Ni} = 8907$ кг/м³, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, $\mu = 0,14$, $\rho_{NiAl_3} = 3960$ кг/м³, $c_{NiAl_3} = 508 \frac{Дж}{кг} \cdot К$, $E_a(NiAl_3) = 62,760 \frac{кДж}{моль}$, $D_{Ni} = 100$ м.

Для другого експерименту були інтегровані наступні дані: $H_0 = 50$ мм, $r_1 = 25$ мм, $r_2 = 15$ мм, $T_{ад}(Ni_3Al) = 1911$ К, $T_0 = 300$ К, $\rho_0 = 0,6$, $\rho_{Ni} = 8907$ кг/м³, $\rho_{Al} = 2700$ кг/м³, $\mu = 0,14$, $\rho_{Ni_3Al} = 7290$ кг/м³, $c_{Ni_3Al} = 644 \frac{Дж}{кг} \cdot К$, $E_a(Ni_3Al) = 125,520 \frac{кДж}{моль}$, $D_{Ni} = 100$ мкм.

Всього в моделюванні брали участь чотири об'єкти: заготовка, контейнер, матриця і пуансон (рис. 2.5, 2.6).

Кінченно-елементна сітка складалася з 10000 елементів. При виборі співвідношення розмірів найбільшого та найменшого елементів керувалися припущення, що деформація і напруга усередині заготовки розташовуються достатньо однорідно і можуть бути описані достатньо грубо. Водночас

заготовки мають бути описані з певною точністю для порівняння формоутворення при математичному розрахунку з реальним випробуванням.

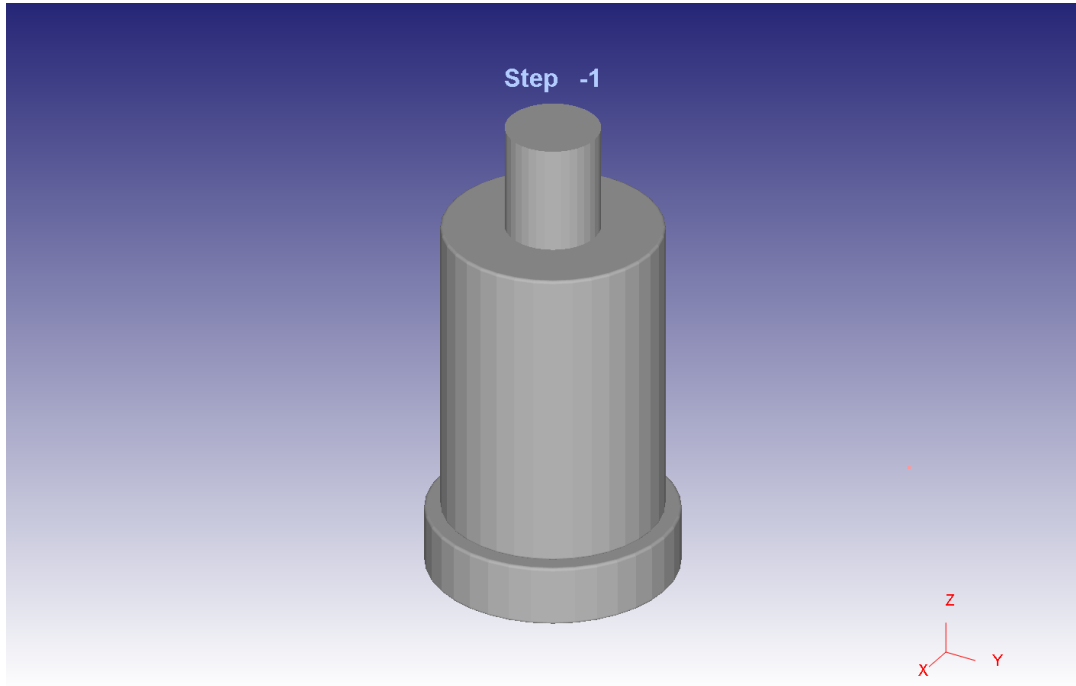
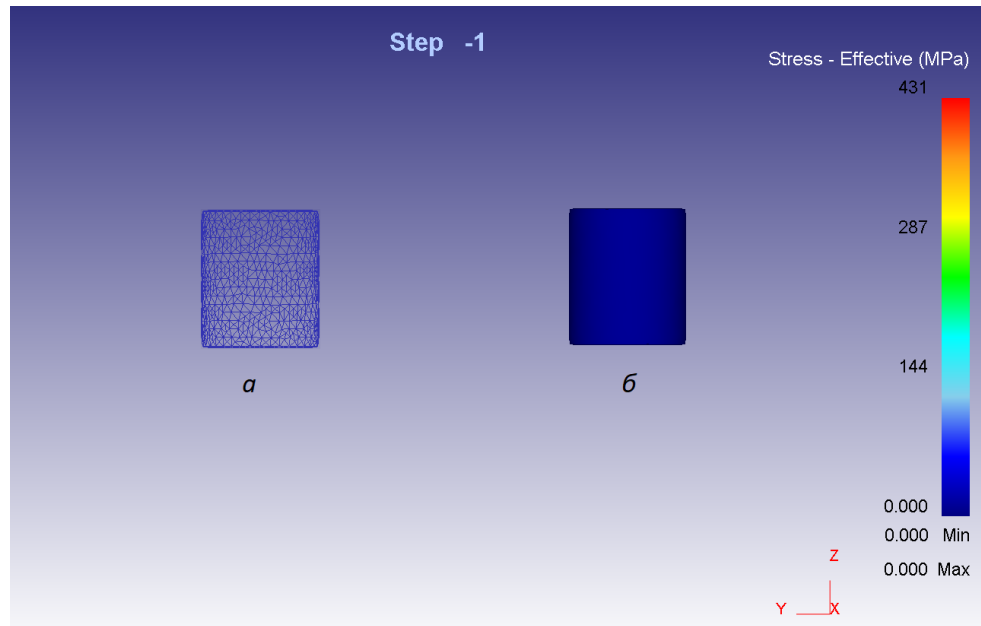


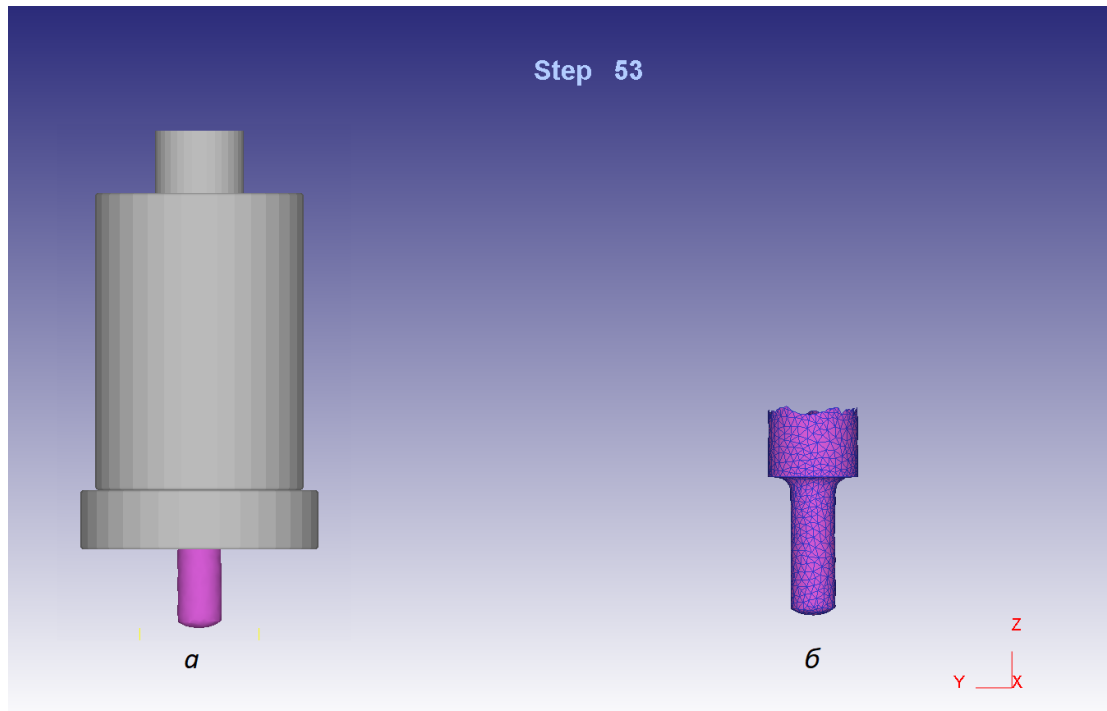
Рисунок 2.5 – Загальний вид преса для пресування у системі моделювання технологічних процесів DEFORM



а – схема звичайно-елементної моделі заготовки; б – віртуальна модель;
 Рисунок 2.6 – Звичайно-елементна модель заготовки використовується при моделюванні термохімічного пресування інтерметалідних сплавів

Як модельований матеріал розглядалися інтерметалідні $\epsilon - Ni_3Al$ та $\beta - NiAl_3$ сплави. Необхідні значення опору деформації завдавалися залежно температури 1000 °C та швидкості деформації – 0,1 і 1,0 s^{-1} , отримані в результаті фізичного моделювання експериментально на комплексі Gleeble-3800 . Цей комплекс являє собою високошвидкісний пластометр з можливістю регулювання швидкості, часу і температури нагріву зразків. А також керування швидкістю її охолодження, ступенем та швидкістю деформації.

У результаті за допомогою розробленої віртуальної моделі була проведена імітація пластичної деформації інтерметалідного продукту високотемпературного синтезу в процесі пресування. За результатами числового розрахунку був проведений аналіз температурних полів, напружено-деформованого стану та енергосилових параметрів процесу.



a – загальний вид преса у процесі деформації; *б* – заготовка, що деформується пресом

Рисунок 2.7 – початок деформації заготовки у системі моделювання технологічних процесів DEFORM

Процес характеризується напругою всебічного стиснення, що забезпечує матеріалу найкращі в даних умовах пластичні властивості. Під впливом стискаючих напружень матеріал тече в напрямку найбільшого градієнта напруження від поверхні пуансона, де вони мають максимальну величину, до калібру матриці.

Всебічне нерівномірне стискання забезпечує матеріалу найбільш високу пластичність порівняно з іншими процесами обробки металів тиском, проте ця особливість процесу проявляється в умовах вкрай нерівномірних деформацій. У цьому випадку завжди в повному об'ємі деформованого матеріалу діє тільки стискаюче напруження, безперервно зменшуються в напрямку пресування від максимальних значень до нуля. Наявність різниці перетинів контейнеру та калібру матриці, сил контактного тертя та інших факторів призводить до того, що

частинки матеріалу починають рухатися не тільки в напрямках найбільшої деформації, але і в поперечних напрямках. Останнє сприяє виникненню місцевих (додаткових) напружень за величиною різних, напрямку та знаку, і появи розтягуючих напружень. Цьому сприяють переміщення частинок матеріалу траекторіями різної довжини зі швидкістю, змінною в процесі проходження їх через різні зони.

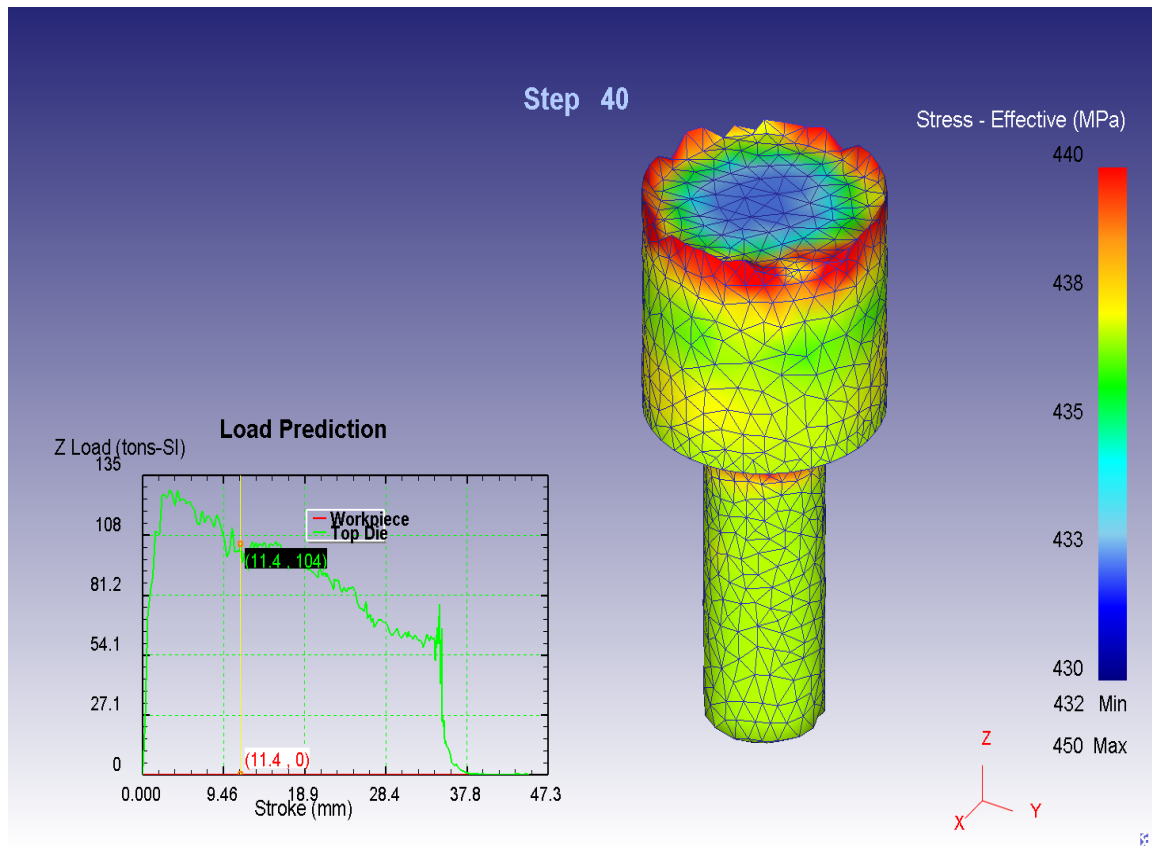


Рисунок 2.8 – Моделювання процесів пресування Ni-Al сплавів

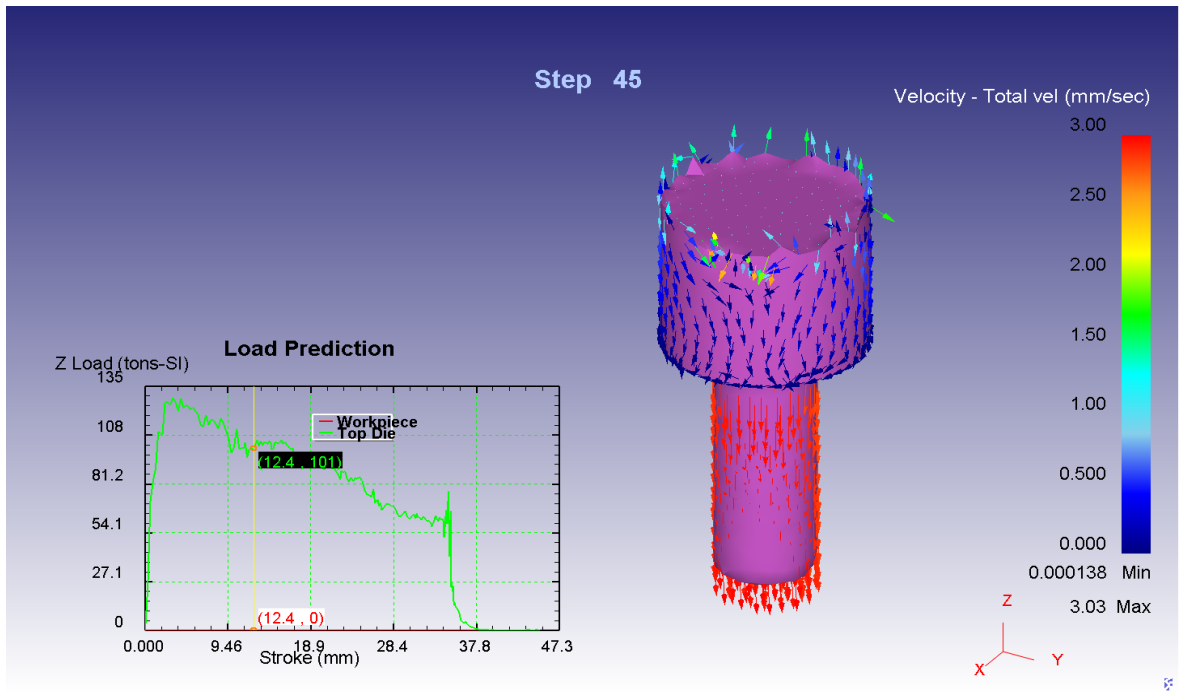


Рисунок 2.9 – Напрямок течії інтерметалідного Ni-Al сплаву при пресуванні

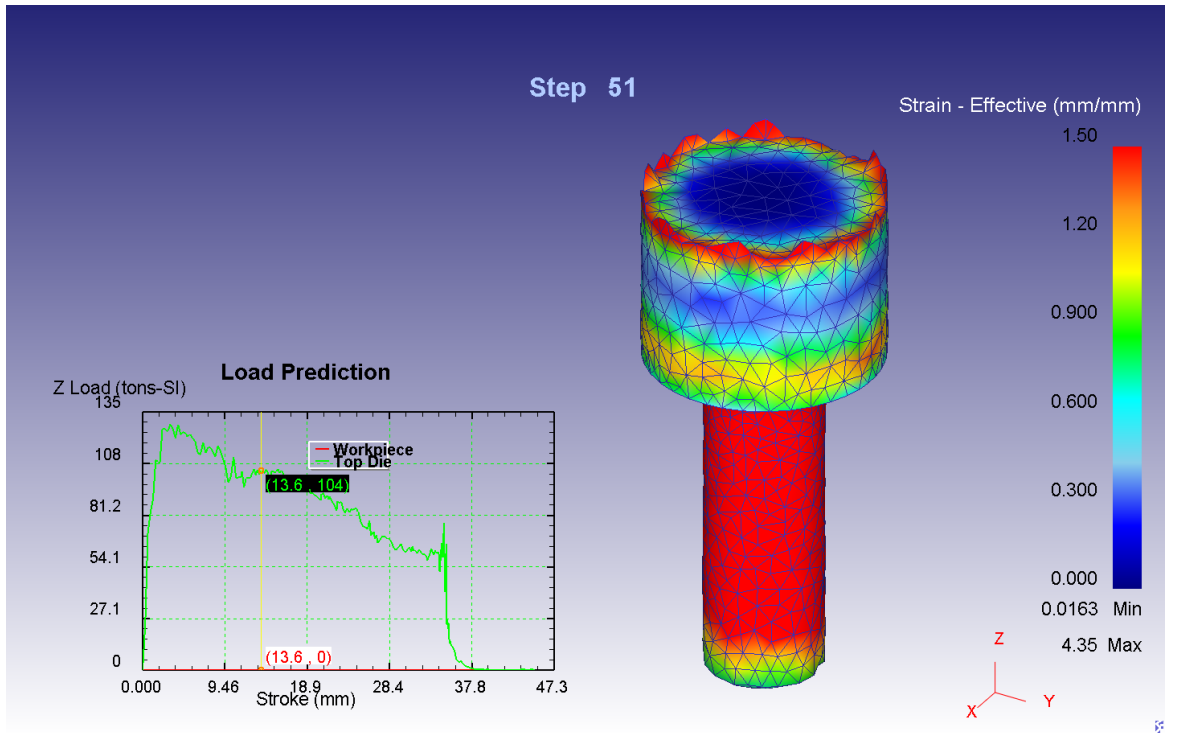


Рисунок 2.10 – Інтенсивність деформації інтерметалідного Ni-Al сплаву при пресуванні

2.4 Висновки до розділу 2

Пластична деформація може бути ефективною не тільки для отримання дрібнозернистих напівпродуктів а й для управління параметрами пластинчастої структури в інтерметалідних сплавах, зокрема, при отриманні пластинчатих мікроструктур з малим розміром колоній і нанокристалічною міжпластинчастою відстанню, що представляють, згідно з літературними даними, найбільш практичний інтерес.

Подрібнення зерна інтерметалідного сплаву в процесі його синтезу під тиском відбувається в результаті пластичної деформації продукту синтезу та високих швидкостей охолодження. Більш високу ефективність процесу подрібнення зерен структури інтерметалідного сплаву можна досягти при інтенсивній пластичній деформації синтезованого сплаву в процесі формування зерен під час високотемпературного синтезу сплаву під тиском.

Теоретичні розрахунки були проведені за допомогою моделі Холла-Петча, показали, що отримання сплаву Ni_3Al з наноструктурами ламелей має граничну міцність до 620 МПа, що більше на 100 МПа більше, ніж у сплаві $NiAl_3$.

Резюмуючи викладене, зазначимо, що запропонований концептуальний підхід в цій роботі і математична модель дозволяють розраховувати не тільки макроструктуру, а й більш «тонку» структуру хвильової динаміки процесу горіння. Модель синтезує в собі задачу теплопровідності, кінетику хімічної взаємодії реагентів з урахуванням неоднорідності площі реакційної міжфазної поверхні, схеми хімічних реакцій утворення і розпаду інтерметалідних фаз з урахуванням діаграми стану системи реагентів, рівняння дифузійного взаємодії фаз, що описують кінетику зростання інтерметалідних фаз в процесі їх саморозповсюджувального високотемпературного синтезу.

У результаті за допомогою розробленої віртуальної моделі у системі моделювання технологічних процесів DEFORM була проведена імітація пластичної деформації інтерметалідного продукту високотемпературного синтезу в процесі пресування. За результатами числового розрахунку було проведено аналіз температурних полів, напружено-деформованого стану та енергосилових параметрів процесу обробки металу тиском.

Таким чином запропоновано і реалізовано математичну модель, спрямовану на отримання Ni-Al сплавів з заданою структурою і властивостями, засновану на використанні даних про особливості фізичного моделювання процесу термохімічного пресування і програмного комплексу DEFORM. Високотемпературний синтез інтерметалідного сплаву Ni-Al в порошковій суміші чистих елементів в умовах термохімічного пресування дозволяє отримати інтерметалідний сплав із середнім розміром зерна ~ 35 мкм.

3 ЕКСПЕРИМЕНАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ СТРУКТУР

3.1 Устаткування та матеріали

Технологія починається з вибору й підготовки вихідної сировини, його характеристик, які в подальшому впливають на якість кінцевого матеріалу, одержуваного при термохімічному пресуванні [25].

У якості реакційного середовища, використовувалися суміші порошків дисперсністю 100-200 мкм наступних матеріалів:

- 1) Al – алюміній марки АСД-4 (ТУ 48-5-226-82);
- 2) Ni – нікель марки ПНЕ1 (ГОСТ 9722-97).

Процеси підготовки порошків до пресування займають досить важливе місце в загальній схемі виробництва інтерметалідів [26].

Основними операціями при підготовці порошків до пресування є сушка, розсів і змішування.

Перед змішуванням суміші порошків просушували при температурі від 75 до 120 °С протягом 1-3 год. З метою одержання порошків із частками певного розміру роблять так звану класифікацію або розсів порошків.

Змішування порошків проводилося в барабанному млині протягом 2-4 годин залежно від маси шихти. Співвідношення компонентів обиралось за стехіометричними розрахунками.

Підготовлену таким чином, ретельно перемішану реакційну суміш, зважену на електронних терезах, засипали в реактор. Для компактування початкових заготовок застосовувався прес ПСУ-125. (рис. 3.1)

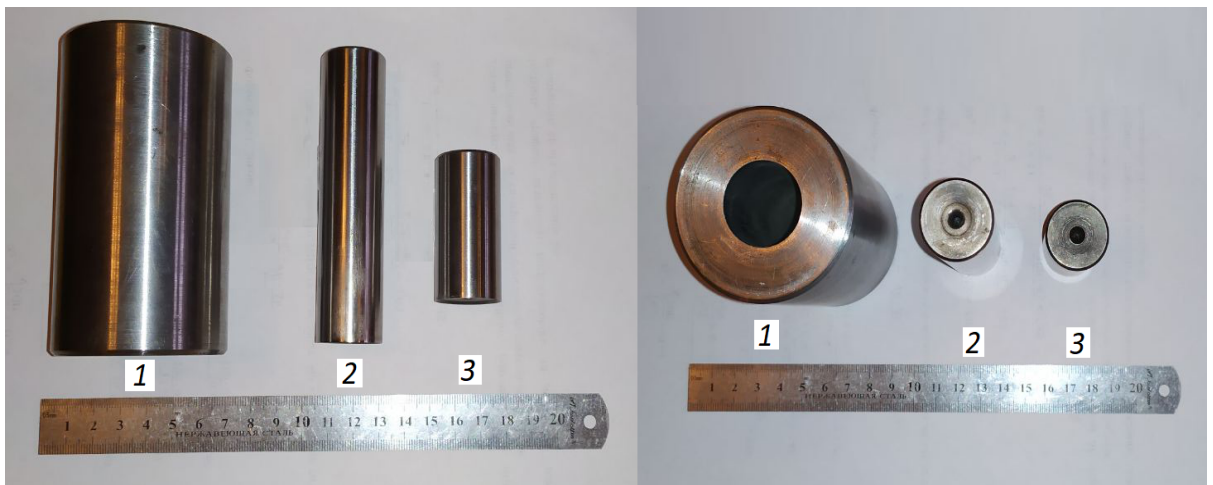
Процес пресування складається з декількох стадій. Перша стадія – підготовча, де із суміші вихідних порошків в окремій прес-формі виготовляли шихтовий брикет. Зусилля пресування склало 70 кН, швидкість навантаження контролювалася вручну і підтримувалася в діапазоні 1-5 кН/с. В цілях більш рівномірного розподілу тиску пресування за об'ємом заготовки було проведено витримку час якої складав 20 с [27].



Рисунок 3.1 – Лабораторный прес ПСУ-125



Рисунок 3.2 – Зважені порошки алюмінію і нікелю для подальшого їх пресування на лабораторному пресі ПСУ-125



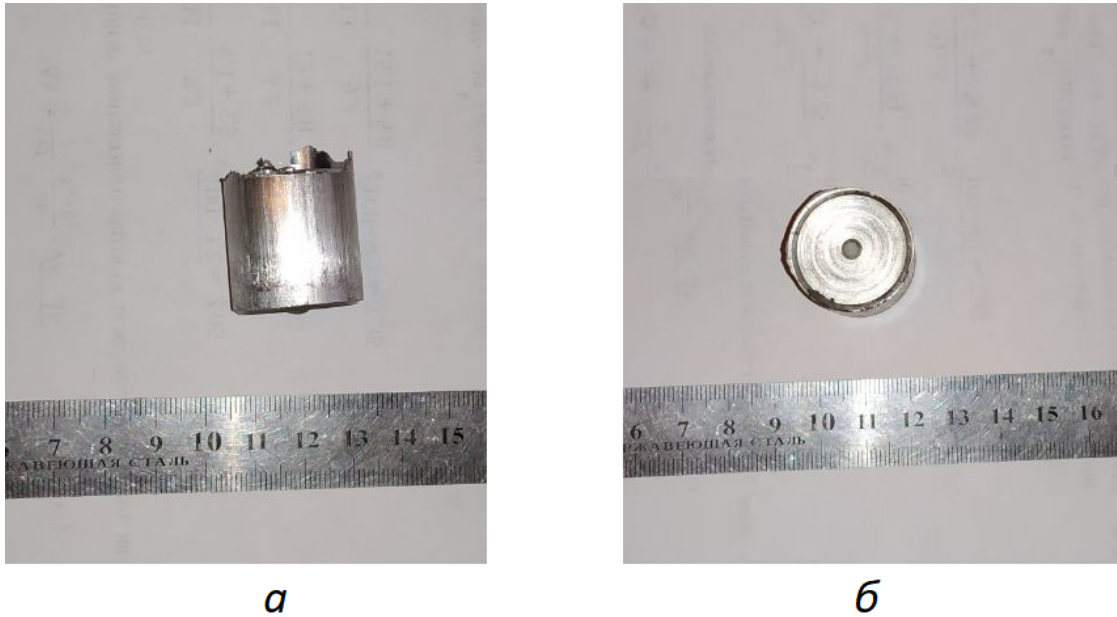
а

б

1 – контейнер; 2, 3 – пуансон.

а – вид збоку; *б* – вид зверху.

Рисунок 3.3 – Контейнер і матриці для пресування інтерметалідних порошків на лабораторному пресі ПСУ-125

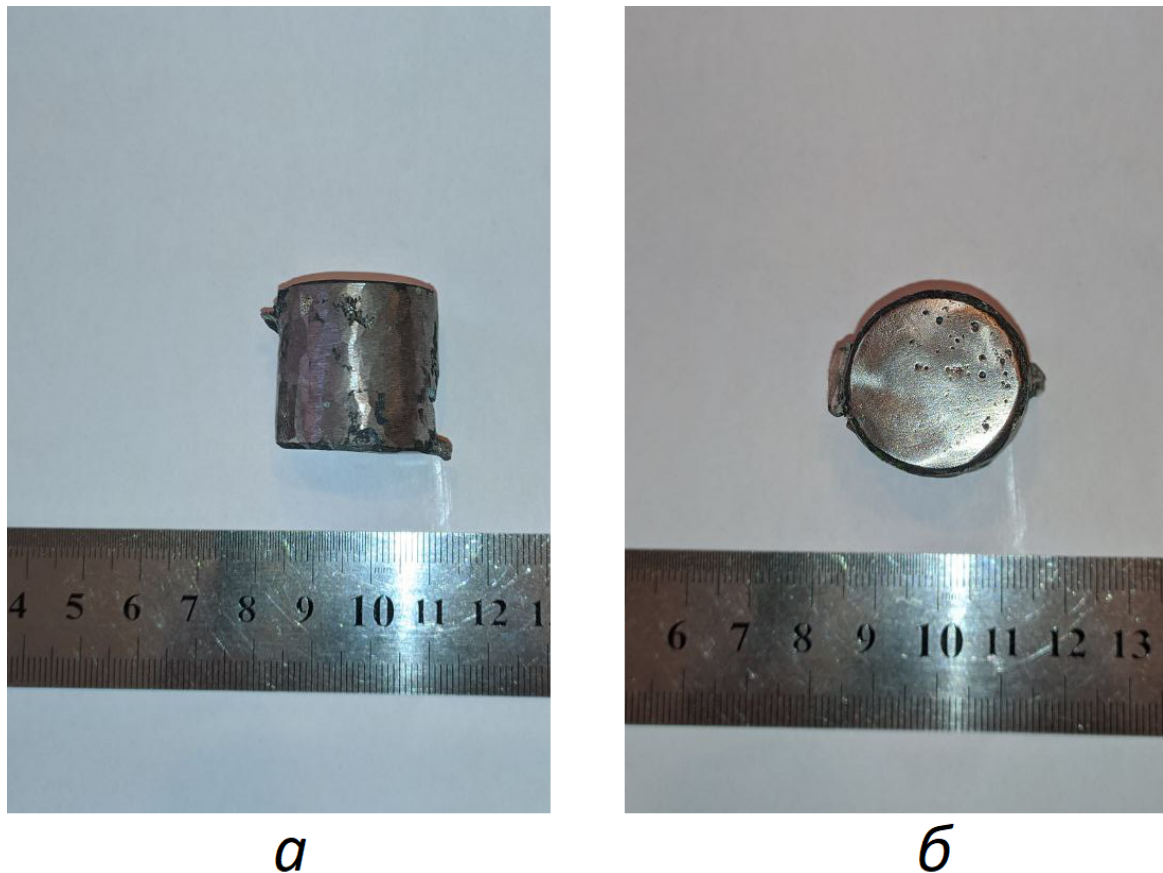


a – вид збоку; *б* – вид зверху.

Рисунок 3.4 – Інтерметалідний сплав NiAl спресований на лабораторному пресі ПСУ-125



Рисунок 3.5 – Матриця для термохімічного пресування



а – вид збоку; б – вид зверху.

Рисунок 3.6 – Спресована заготовка інтерметалідного NiAl сплаву після термохімічного пресування

При проведенні другої стадії брикет поміщали в реакційну прес-форму (матрицю для гарячого пресування, зображену на рисунку 3.5). Реакція синтезу продукту проводилась за режимом теплового самозапалювання, коли вихідні реагенти підігріваються всередині реактора до температури самозапалення, яка залежить від вхідних реагентів суміші.

З метою контролю температури при екзотермічному синтезі інтерметалідів проводили експериментальні дослідження у сталевому тонкостінному реакторі відкритого типу з підключенням двох термопар типу ВР-5.

Початковий етап роботи з вибраними складами полягав в підборі режимів синтезу і вдосконаленню технології отримання зразків, що задовольняють вимогам по збереженню пропорцій.

Установка термохімічного пресування складається з таких основних функціональних систем: реакційне устаткування, система газозабезпечення, система контролю і регулювання технологічними параметрами, системи утилізації газів.

Устаткування складається з реактора, на дно якого встановлені пористі ґрати, що стабілізує рівень реакційної суміші. Для процесу отримання інтерметалідних сплавів. Що проводяться в умовах термохімічного пресування, використовували реактиви класифікації «ч» і «чда». Дно реактора є кришкою з вмонтованим по середині вхідним патрубком, що сполучається з газовою магістраллю. Для зменшення теплових втрат і надійної фіксації термопари, реактор закривають зверху азбестовою кришкою. Нагрів реактора здійснювався в печі шахтного типу. При реалізації процесу в режимі горіння установка забезпечена електроспіраллю запалювального пристрою.

Система газозабезпечення складається з балона з інертним газом (аргон), який надходить в реактор через редуктор, ресивер, вентилі, витратоміри і газову магістраль. Ресивер може забезпечувати постійність швидкості подачі газу при проведенні процесів на декількох реакторах.

Для термохімічного пресування заготовок використовували гідравлічний прес. Що розвиває силу до 1,25 МН. Технологічна схема приготування шихти включала дозування, змішування, заповнення форми, холодне двостороннє пресування, термохімічне пресування і термічну обробку.

процес пресування складається з декількох стадій. Перша стадія – підготовча, де із суміші з вихідних порошків (рис. 3.2) в окремій прес-формі виготовляли шихтовий брикет (рис. 3.4). діапазон тиску пресування складав 7

МПа, швидкість навантаження контролювалася вручну і підтриувалася в діапазоні 0,1...0,5 МПа/с.

При проведенні другої стадії брикет поміщали в реакційну прес-форму – матрицю для горячого пресування (рис. 3.5) з теплоізолятором, який може бути як футеровочний теплоізоляційний матеріал, так і звичайний пісок.

Гріння шихтового брикету ініціюється в режимі самозаймання. Ініціювання здійснювали шляхом попереднього нагріву до температури початку самозаймання. Час проходження хвилі горіння по шихтовій заготівлі відповідає часу синтезу (реакції) $t_r = 0,5 \dots 15$ с. Після закінчення горіння, через певний час затримки пресування (1...5 с), необхідного для відводу газів, що утворюються, починається додаткове пресування (компактування) і витримка зразка під цим тиском. Час витримки визначається часом компактування $t_k = 3 \dots 120$ с. Протягом подальших 20 хвилин реактору давали охолотитися, після цього з матриці вивантажують синтезований матеріал (рис. 3.6).

3.2 Дослідження фізико-хімічних перетворень у термохімічних процесах

Термодинамічна допустимість процесу термохімічного пресування є необхідною, але ще не достатньою умовою його здійснення. У реальних умовах, коли тепловитрати не дорівнюють нулю, для стаціонарного розповсюдження хвилі горіння необхідно, щоб швидкість реакції i , отже, швидкість тепловиділення в реакційній зоні, були значно вищі за швидкість тепловиділення в навколишньому середовищі. Крім того, швидкість реакції повинна швидко зростати зі збільшенням температури. Таким чином, більш детальну інформацію про кінетику та фізико-хімічні перетворення можна отримати за допомогою обробки температурних профілів хвилі горіння [25].

Процес інертного лінійного нагріву триває майже 80 секунд, і лише при досягненні температури плавлення евтектики (1094 K) починається стрімке зростання температури, що вказує на початок стадії теплового самозаймання. У цей період температура піднімається до максимального значення (2184 K) всього за 2 секунди, утримуючись на цьому рівні протягом 3-4 секунд, а потім розпочинається охолодження.

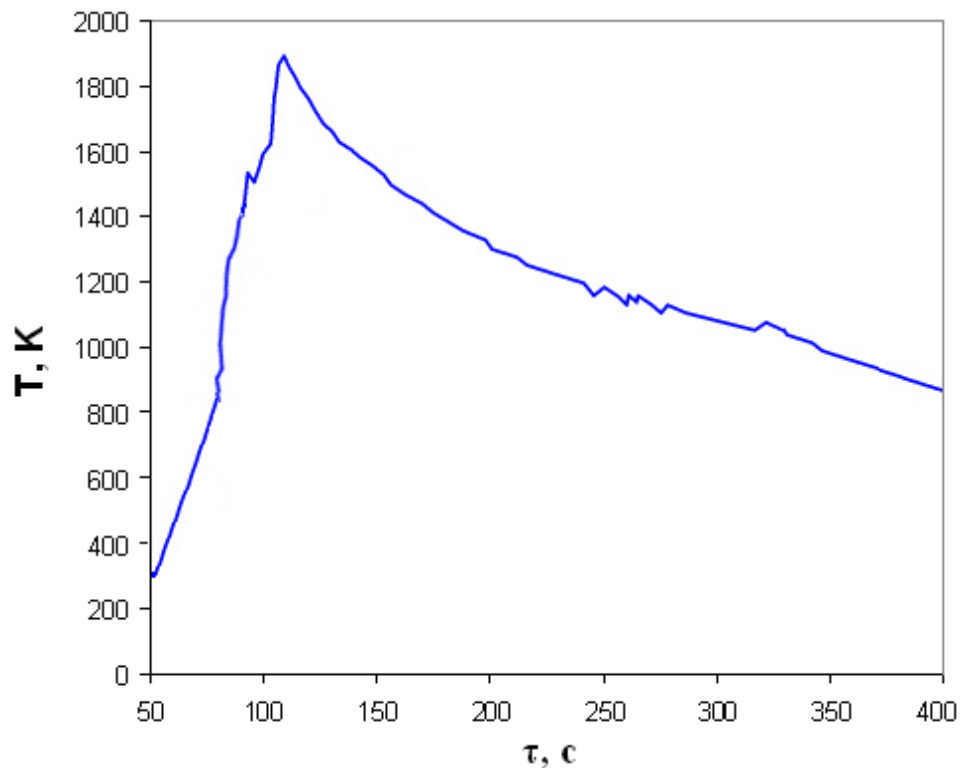


Рисунок 3.7 – Характерний вигляд температурної кривої при тепловому самозайманні Ni-Al

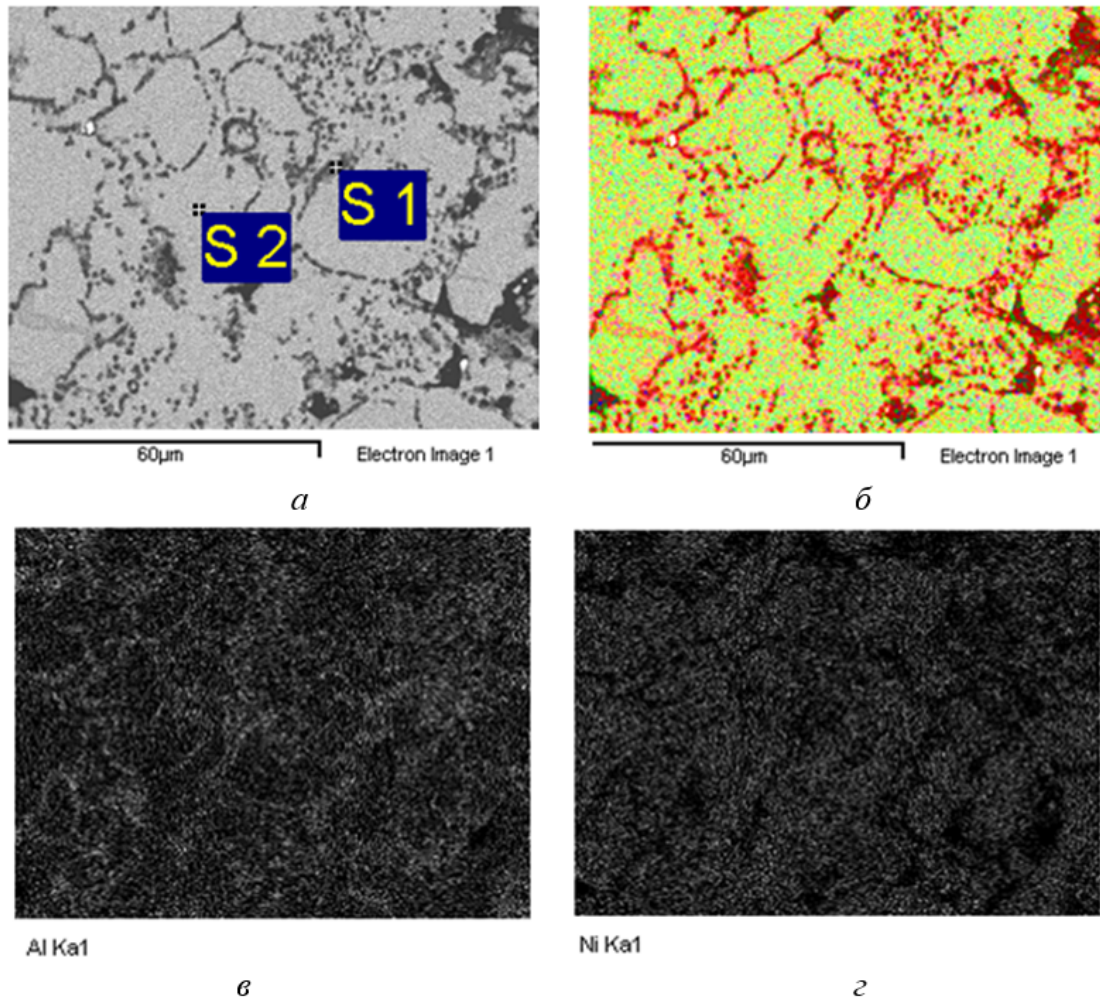
Розглянемо фазові та структурні перетворення під час теплового самозаймання інтерметалідної системи Ni-Al. На початковій стадії, коли температура зразка нижча за точку плавлення обох компонентів (Ni і Al), відбувається взаємна дифузія твердих реагентів, що призводить до утворення їх евтектики. Хоча першу стадію можна умовно назвати стадією інертного нагріву,

оскільки взаємодія реагентів тут відбувається, але менш інтенсивно, з низьким тепловим ефектом порівняно з тепlopостачанням від зовнішнього джерела, і практично не впливає на характер температурної кривої. При досягненні температури плавлення евтектики утворюється розплав на межі контакту компонентів. Рідка фаза змочує частинки порошку і розтікається по об'єму зразка. Це призводить до різкого збільшення інтенсивності хімічної взаємодії компонентів і, відповідно, реакції теплоутворення. Температура, завдяки самонагріву, починає стрімко зростати, алюміній переходить у рідку фазу. Коли накопичується достатня кількість розплаву, починається розчинення твердих частинок нікелю з кристалізацією зерен нової фази NiAl в об'ємі розплаву.

Дослідження закономірностей тепловиділення при тепловому самозайманні дозволили встановити таку послідовність реакцій $\text{NiAl}_3 \rightarrow \text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}$ [28].

У цьому процесі відбувається значне виділення тепла. На цій етапі різкого підйому температури відбуваються перетворення основної маси реагентів, при цьому процес найінтенсивніший після плавлення алюмінію. Зі збільшенням кількості твердого продукту NiAl і, відповідно, скороченням частки розплаву, реакція зупиняється. Швидкість реакції зменшується, навіть при зростанні температури, що триває. Урешті, встановлюється динамічна рівновага між тепловиділенням процесів дореагування, впорядкуванням кристалічної структури твердого продукту, кристалізацією залишків розплаву з одного боку та тепловитратами із зразка з іншого боку. Температура утримується стабільною протягом 2-4 секунд. Коли тепловиділення перестає компенсувати тепловитрати, починається охолодження зразка.

Результати дослідження структури отриманого інтерметаліду NiAl представлені на рисунку 3.8.



a, б – мікроструктура сплаву, *в* – розподіл алюмінію
г – розподіл нікелю

Рисунок 3.8 – Дослідження структури інтерметалідного сплаву *NiAl* після проходження високотемпературного синтезу

3.3 Випробування та контроль інтерметалідів

Металографічний аналіз (LM). Мікроструктуру шліфів досліджували на оптичному мікроскопі «Neophot-21» при збільшенні $\times 50 - 500$.

Шліфування зразків проводили на наждачному папері почергово замінюючи їх з 180-2000. Після шліфування проводили полірування на алмазних

пастах з послідовним зменшенням розміру зерна до 0/1 мкм. Остаточне полірування проводили на сукні в присутності водної емульсії оксиду хрому.

Растрова електрона мікроскопія (SEM). Дослідження шліфів дослідних зразків проводили у режимі первинних та вторинних електронів за допомогою електронного мікроскопу JEOL JSM-6500.

Рентгеноструктурний аналіз (XRA). Для дослідження фазового складу інтерметалідів, використали рентгенівські установки «ДРОН-3» і «ДРОН-2» у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні із застосуванням нікелевого фільтра, що працюють разом з обчислювальним комплексом по програмі «АРФА».

Рентгеноспектральний аналіз (EPMA). Для аналізу фазового складу легованих сплавів та дослідження ступеня їхньої однорідності, визначення розподілу легуючих добавок у сплавах і їхній перерозподіл використовували рентгенівський мікроаналізатор JEOL JXA-8800 . Спеціальна електронно-оптична система формує тонкий електронний зонд, що бомбардує невелику, приблизно 1 –2 мкм, область досліджуваного шліфа, поміщеного на аноді, і збуджує рентгенівські промені, спектральний склад яких далі аналізується за допомогою спектрографа з вигнутим кристалом.

Дослідження на жаростійкість (TGA). Для проведення дослідження з жаростійкості були вирізані зразки різних нікельових сплавів (BT-1-00 та BT20) та інтерметалідів (NiAl , NiAl_3) розмірами 10x10x1 мм. Перед окисненням ці зразки обробляли механічною зачисткою наждачним папером, промивали дистильованою водою, піддавали ультразвуковому очищенню в етиловому спирті протягом 10 хвилин. Потім оброблені зразки піддавали ізотермічному та термоциклічному окисненню при температурах 600 та 900 °C в лабораторній печі СНОЛ 1,6.2,0.0,8/9. При ізотермічному окисненні зразки знаходились на важелях з метою постійного вимірювання ваги.

Термоциклічні вимірювання проводили в камерній печі з незахищеною атмосферою. Зразки поміщали до розігрітої при температурі 600 та 900 °С печі. Таким чином розігрів зразків відбувався менш ніж за 10 хвилин. Після перебування зразків в печі протягом 24 годин вони виймалися, охолоджувалися до кімнатної температури, зважувалися та поміщалися назад до печі через годину. Тобто один повний термоцикл склав 25 годин.

3.4 Методики проведення експерименту та статистична обробка отриманих результатів

З метою вивчення залежності пористості інтерметалідів від зусилля пресування, дисперсності порошку Ni та часу витримки використовуємо Повний факторний експеримент (ПФЕ) з використанням основним рівнем за матричним методом.

Першим чинником (X_1) обираємо зусилля пресування (P, тонни), другим чинником (X_2) впливу є дисперсність порошку Ni (D, мкм), третім (X_3)– час витримки (τ , с).

Параметр оптимізації (Y) – пористість (Pd %).

Для визначення пористості інтерметалідів від технологічних режимів і складу вихідної суміші використовуємо в дослідженні системи: NiAl.

Побудова регресії математичного планування. Після реалізації всіх дослідів матриці планування по їх результатах будують математичну модель процесу, що вивчається. Для цього розраховуємо коефіцієнти регресії рівняння по формулі:

$$b_j = \sum_{j=1}^n \frac{X_{jn} \cdot Y_n}{N} \quad (3.1)$$

де b_j – значення j -го коефіцієнта регресії;

X_{jn} – значення j -го чинника в n -ом досвіді в кодованому вигляді;

Y_n – значення параметра оптимізації в n -ом досвіді;

N – число дослідів в матриці планування.

В результаті одержують модель, яка має наступний вигляд:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + \dots + b_jX_j$$

Статистичний аналіз моделі. Метою аналізу є перевірка придатності моделі для її використання при описі досліджуваного об'єкту.

Аналіз складається з двох етапів. На першому етапі перевіряємо статистичну значущість коефіцієнтів регресії. У статистиці прийнято здійснювати перевірку значущості коефіцієнтів регресії за допомогою критерію Стьюдента. Для цього розраховуємо довірчий інтервал:

$$\Delta b_i = t_{\alpha, f_1} \cdot S_{bi} \quad (3.2)$$

де S_{bi} – середньоквадратична помилка у визначенні коефіцієнтів регресії;

$$S_{bi} = \sqrt{\frac{S_y^2}{N}} \quad (3.3)$$

t_{D, f_1} – значення критерію Стьюдента, яке вибирається залежно від рівня значущості D і числа мір свободи при визначенні дисперсії дослідів f_1 .

Значення коефіцієнтів регресії порівнюємо з тими, які виявляються по абсолютній величині менше довірчого інтервалу, виключають з рівняння.

На другому етапі остаточно одержане рівняння перевіряємо на адекватність, тобто його придатність для опису об'єкту дослідження:

1) По одержаній моделі визначають по черзі для всіх дослідів матриці планування розрахункові значення параметра оптимізації ($y_{розр}$). Для цього в рівняння підставляємо значення чинників в кодованому вигляді;

2) По формулі одержуємо оцінку дисперсії неадекватності:

$$S_{неад}^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (y_n^{експер} - y_n^{розр})^2}{f_2} \quad (3.4)$$

де $f_2 = N - K'$, K' – число коефіцієнтів моделі, включаючи b_0 .

3) Визначають розрахункове значення критерію Фішера порівнюють з табличним, яке вибирають з таблиці в роботі залежно від рівня значущості D і числа мір свободи f_1, f_2 .

$$F_{f_1, f_2}^{розр} = \frac{S_{неад}^2}{S_y^2} \quad (3.5)$$

3.5 Статистичний аналіз моделі

Метою аналізу є перевірка придатності моделі для її використання при описі досліджування пористості інтерметалідів.

Досліджувані фактори, характер їхніх змін і схеми кодування наведені в таблиці 3.1.

Згідно до ПФЕ були отримані дані залежності пористості від визначених факторів (таблиця 3.2) та був проведений розрахунок дисперсії, який склав 2,33. Після обробки інформації були вираховані коефіцієнти регресії та отримано відповідне рівняння: $Y = 25.5 - 11 \cdot x_1 + 2.5 \cdot x_2 - 2.25 \cdot x_3$.

Таблиця 3.1 – Дослідні фактори

Характеристика	Фактори		
	Зусилля пресування	Дисперсність	Витримка
Код	X ₁	X ₂	X ₃
Основний рівень	50	130	12
Інтервал варіації	25	50	8
Верхній рівень (кодоване значення +)	75	180	20
Нижній рівень (кодоване значення -)	25	80	4

Таблиця 3.2 – Результати дослідів

Матеріал	Дослід							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NiAl	16	15	8	19	36	45	33	32

Розраховуємо довірчий інтервал коефіцієнтів регресії Δb_i . Для цього спочатку визначимо S_{b_i} .

$$S_{b_i} = \sqrt{\frac{2.3333}{8}} = \pm 0.5401;$$

Вибираємо для $\alpha = 0,05$ і $f_1 = 2$ значення критерію Стюдента, яке рівне 4,3027. Визначаємо довірчий інтервал для нашого рівняння:

$$\Delta b_i = \pm 4.3027 \cdot 0.5401 = \pm 2.3237;$$

Таким чином всі коефіцієнти виявилися статистично значущими, і рівняння набуває остаточно наступного вигляду:

$$Y = 25.5 - 11 \cdot x_1 + 2.5 \cdot x_2 - 2.25 \cdot x_3;$$

Тепер перевіряємо адекватність одержаної моделі в цілому. Для цього підставляємо в одержане рівняння значення « x_i » в кодованому вигляді.

Далі по одержаній моделі визначаються по черзі для всіх дослідів матриці планування розрахункові значення параметра оптимізації ($Y_{розр}$). Для цього в рівняння підставляємо значення чинників в кодованому вигляді;

По формулі одержуємо оцінку дисперсії неадекватності:

$$S_{неад}^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (Y_n^{експ} - Y_n^{розр})^2}{f_2} = \frac{79.5}{8-4} = 19.875;$$

де $f_2 = n - k$; k – число коефіцієнтів моделі, включаючи b_0 .

Визначаємо розрахункове значення критерію Фішера, порівнюємо з табличним.

$$F_{f_1, f_2}^{розр} = \frac{S_{неад}^2}{S_y^2} = \frac{19.875}{2.3333} = 8.5178;$$

Перехід від кодованих значень впливових факторів до реальних значень. Це робимо для більш зручного використання нашої моделі. Тому нам потрібно перерахувати кожний коефіцієнт регресії для реального значення.

$$b_0^{реал} = b_0^k - \frac{b_1^k \cdot x_1^o}{\Delta x_1} - \frac{b_2^k \cdot x_2^o}{\Delta x_2} - \frac{b_3^k \cdot x_3^o}{\Delta x_3} = 25.25 - \frac{-11.25 \cdot 50}{25} - \frac{2.25 \cdot 130}{50} - \frac{-2.25 \cdot 12}{8} = 44.375$$

$$b_1^{реал} = \frac{b_1^k}{\Delta x_1} = \frac{-11.25}{25} = -0.44;$$

$$b_2^{реал} = \frac{b_2^k}{\Delta x_2} = \frac{2.25}{50} = 0.05;$$

$$b_3^{реал} = \frac{b_3^k}{\Delta x_3} = \frac{-2.25}{8} = -0.28125.$$

де, x_i^o - значення фактору впливу на основному рівні, (натуральне значення); Δx_i - інтервал варіації.

Після перерахунку коефіцієнтів регресії для кодованих показників впливових факторів, одержуємо нове рівняння регресії для факторів наданих у реальній розмірності.

$$Pd = 44.375 - 0.44 \cdot P + 0.05 \cdot D - 0.28125 \cdot \tau.$$

Графічна інтерпретація результатів. Отриману залежність можна представити графічно у вигляді впливу окремих факторів на параметр оптимізації.

Представимо графічну залежність пористості від зусилля пресування дисперсності порошку N_i та часу витримки (рис. 3.1). Аналіз отриманого рівняння показує, що при збільшенні зусилля пресування від 20 до 70 тонн пористість стає меншою і досягає 8 %. При збільшенні зусилля пресування та витримки до 20 сек. пористість також стає меншою. При збільшенні зусилля пресування до 70 тонн та зменшення дисперсності порошку N_i до 80 мкм. пористість отриманого зразку стає меншою.

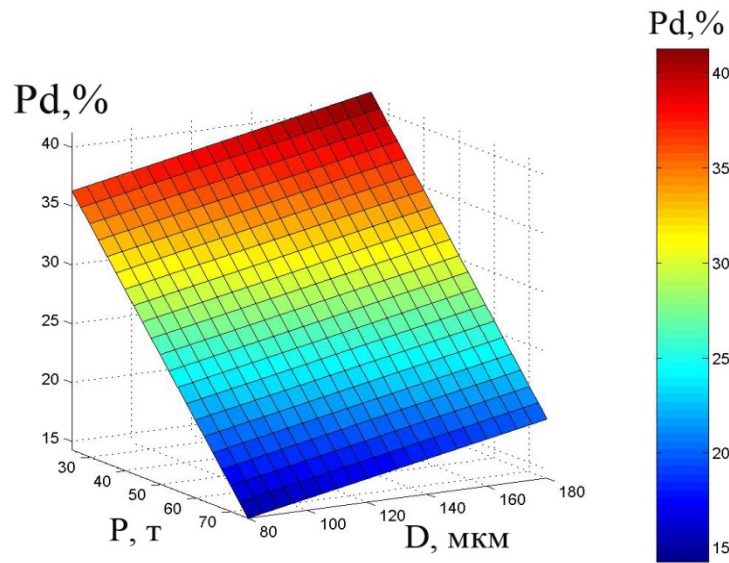


Рисунок 3.9 – Вплив зусилля пресування та дисперсності порошку Ni на пористість інтерметаліду NiAl

3.6 Дослідження природи каталітичної активності інтерметалідів

При дослідження природи каталітичної активності інтерметалідних систем, особливий інтерес представляє вивчення сплавів на основі інтерметаліду NiAl₃. Одібний вибір пов'язаний з тим, що висока активність нікелю в реакціях окислення оксиду вуглецю і вуглеводнів підтверджена численними публікаціями як у вітчизняній [29-31], так і зарубіжній літературі [32-36]. Роведені раніше дослідження показали, що активним в реакції окислення оксиду вуглецю і вуглеводнів виявився лише багатофазний інтерметалід NiAl₃, тоді як однофазні NiAl і Ni₂Al₃ виявили настільки низьку активність у досліджуваному процесі, що використання їх як каталізаторів окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів недоцільне. У зв'язку з цим питання про природу каталітичної активності багатофазної системи NiAl₃ (що містить також Ni₂Al₃ і металевий Ni) потребує детальнішого розгляду.

Відправною точкою наших уявлень є d -характеристика перехідного металу. Під нею розуміється ступінь перекривання d -орбіталей перехідного металу й утворення на поверхні рельєфу електронної щільності. Причиною його виникнення є розрив зв'язків Ni-Al з подальшим утворенням субчастинок із зв'язком Ni-Ni. Утворення на поверхні зерен скелетного нікелю «пучностей» і «западин» електронної щільності визначає каталітичну здатність скелетного нікелю [37, 38]. Ступінь дисперсності та величина d -характеристики взаємно конкурують: чим вища дисперсність, тим менша d -характеристика. Тому необхідно створювати скелетний метал, в якому було б оптимальне співвідношення величин дисперсності і d -характеристики та максимальна каталітична здатність.

У зв'язку з наведеним уявленням про каталітичну активність (пов'язано з d -характеристикою) уточнимо поняття про активні центри та їх кількість [39]. У граничному випадку, коли d -характеристика дуже мала, центрами хемосорбції (наприклад, водню) можуть бути всі поверхневі атоми каталізатора. Проте каталітично активні центри обумовлені поверхневою неоднорідністю d -характеристики. Ступінь орбіт d -орбіт у ковалентному зв'язку поверхневих атомів з об'ємними атомами ізний залежно від розташування цих атомів на поверхні з недобудованими решітками; одні поверхневі атоми володіють більшою d -характеристикою, інші – меншою. Інакше кажучи, одні центри абсорбцій каталітично активніші (з більшою d -характеристикою), а інші – менш активні. Можливість даного поверхневого атома мати ту, або іншу d -характеристику можна розглядати як випадкову подію. З урахуванням великої кількості таких випадкових подій розподіл активних центрів за d -характеристиками, мабуть, повинен підкорятися розподілу Гауса. На цей розподіл може накладатися також ефект хіфмічної неоднорідності, що призводить до суттєвої поверхневої неоднорідності d -характеристики [40, 41].

У процесі конверсії оксиду вуглецю і пропану згідно таблиці 3.3 найбільшу активність проявив зразок складу $NiAl_3$, конверсія початкових речовин на даному катализаторі монотонно зростає у всьому інтервалі досліджуваних температур, максимальне значення досягається при $T = 300$ °C: дисперсія CO складає 100% і конверсія пропану – 90%, що є близьким до термодинамічно моливих при даній температурі.

Таблиця 3.3 – Вплив температури реакції на ступінь перетворення початкових речовин в реакції конверсії оксиду вуглецю і пропану

Катализатор	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	Конверсія, %	
		CO	C_3H_8
$NiAl_3$	150	5	0
	200	14	15
	250	88	80
	300	100	90
Ni_2Al_3	200	3	0
	250	8	10
	300	61	20
$NiAl$	200	0	0
	250	5	3
	300	12	10

3.7 Висновки до розділу 3

Розроблені склади сумішей і технологічні режими процесів, що дозволяють створювати інтерметалідні катализатори з заданим комплексом властивостей для конкретних умов експлуатації. Для промислового використання рекомендовані

багатокомпонентні Ni-Al каталізатори, леговані кобальтом, міддю, марганцем, отриманих в умовах термохімічного пресування.

Вивчено інтерметаліди складу NiAl_3 , Ni_2Al_3 і NiAl , отримані в умовах термохімічного пресування. Показано, що найбільшою каталітичною активністю володіє інтерметалід NiAl_3 , який за даними рентгенофазного аналізу, являю багатофазну систему, що включає Ni , NiAl_3 і Ni_2Al_3 . Активність такої системи визначається присутністю фази металевого нікелю, інтерметалід Ni_2Al_3 виконує роль каркаса.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Аналіз потенційних небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища при проведенні наукових досліджень

Об'єктом дослідження є приміщення лабораторії, яке розташоване на першому поверсі адміністративної будівлі Запорізької державної інженерної академії. Поблизу не має виробничого приміщення з підвищеним рівнем вібрації та шуму, а також високих дерев, які закривали б небосхил, зменшуючи природну освітленість.

Загальна площа приміщення 48 м², висота – 3 м, приміщення має 2 вікна. У приміщенні розташовано лабораторне електрообладнання, розміщені письмові столи для проведення занять, шафа для зберігання документів.

В приміщенні лабораторії на людину можуть негативно впливати наступні фактори:

1) шкідливі:

- підвищена або знижена температура повітря;
- підвищена або знижена вологість повітря;
- недостатня освітленість робочого місця;
- підвищений рівень шуму;
- статична електрика;

2) небезпечні:

- небезпека ураження електричним струмом;

3) психофізіологічні:

- статичні, фізичні навантаження та недостатня рухома активність;
- нервово-емоційне напруження;

– розумове напруження.

Аналіз шкідливих і небезпечних факторів для робочого місця працівника лабораторії представлені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Оцінка факторів виробничого та трудового процесу працівника лабораторії

№	Фактори виробничого середовища та трудового процесу	Нормативне значення	Фактичне значення	III клас: шкідливі та небезпечні умови, характер праці			Час дії фактора, %
				I ступінь	II ступінь	III ступінь	
1	Пил, фіброгенної дії, мг/м ³	4	4				50
2	Шум, дБА	80	75				75
3	Мікроклімат в приміщенні:						100
	- температура повітря, °С	22-24	24				
	- швидкість руху повітря, м/с	0,1-0,2	0,2				
	- відносна вологість повітря, %	40-60	50				
4	Важкість і напруженість праці	категорія важкості праці – легка, категорія напруженості праці – мало напружена					

Таким чином, аналіз шкідливих і небезпечних факторів дозволяє зробити висновок, що умови праці в приміщенні лабораторії характеризуються наявністю нешкідливих виробничих чинників, які не призводять до зростання захворюваності з втратою працездатності та проявом початкових ознак професійної патології.

4.2 Розробка заходів захисту від впливу небезпечних і шкідливих чинників виробничого середовища лабораторії

Приміщення лабораторії є приміщенням легкої категорії (виконуються легкі фізичні роботи), тому повинні дотримуватися такі вимоги [42]:

- оптимальна температура повітря – 22 °С (допустима – 21-25 °С);
- оптимальна відносна вологість – 40-60% (допустима – не більше 75%);
- швидкість руху повітря не більше 0,1 м/с;
- атмосферний тиск – 750 мм.рт.ст.;
- вміст пилу – не більше 4 мг/м³ повітря робочого місця, максимальні розміри частинок – 2 мкм.

Температура повітря в приміщенні не повинна опускатися нижче +19°С, а при повній завантаженості устаткування температура повітря не повинна перевищувати +25°С.

Для створення і автоматичної підтримки в приміщенні оптимальних значень температури та вологості повітря в холодну пору року використовується водяне опалення, в теплу пору року застосовується кондиціонування повітря [42].

Всі роботи із шкідливими речовинами проводять у витяжній шафі. Для розведення токсичних газів до безпечних концентрацій роботи проводять при максимальному постачанні повітря в приміщення. Поточно-витяжна вентиляція

в приміщенні вмикається за 30 хвилин до початку проведення робіт і вимикається по закінченню робочого дня.

Робітники лабораторії розпочинають роботу тільки в спецодязі і засобах індивідуального захисту, які передбачені інструкцією з техніки безпеки, виробничої санітарії та пожежної безпеки.

В приміщенні лабораторії на видному та легкодоступному місці знаходиться аптечка з необхідними медикаментами для надання першої допомоги.

Кожен посуд з хімічною речовиною має етикетку, на якій зазначено назву продукту, його кваліфікацію та інші данні згідно з ГОСТ 3885-73.

При виконанні зорових робіт високої точності загальна освітленість повинна складати 300 лк, а комбінована – 750 лк; аналогічні вимоги при виконанні робіт середньої точності – 200 лк і 300 лк відповідно [42].

У зв'язку з тим, що природне освітлення приміщення здійснюється через віконні отвори і є дуже слабким, на робочому місці також застосовується штучне освітлення, яке обладнане системою загального рівномірного освітлення. Застосовують лампи накаливання, потужністю 100 Вт, кількість ламп у світильнику – 2 шт. Мінімальна освітлюваність лампи розжарювання за нормами $E_{\min}=100$ лк [42].

Високий рівень шуму створюється в приміщенні лабораторним обладнанням, друкованими пристроями, розмножувальною технікою, обладнанням для кондиціонування повітря та вентиляторами систем охолодження.

Тривала дія шуму високої інтенсивності призводить до патології слухового органу та негативно впливає на нервову систему. Шум призводить до швидкої стомлюваності людини, що в свою чергу веде до виробничих помилок.

Для зниження шуму під настільні шумливі апарати можна підкладати м'які

килимки з синтетичних матеріалів, а під ніжки столів, на яких вони встановлені, – прокладки з м'якої гуми, войлоку, завтовшки 6-8 мм. Кріплення прокладок можливо шляхом приклейки їх до опорних частин.

Зниження рівня шуму, проникаючого в приміщення ззовні, може бути досягнуто збільшенням звукоізоляції захищаючих конструкцій, ущільненням по периметру притворів вікон, дверей. Еквівалентний рівень звуку не повинен перевищувати 80 дБА.

4.3 Електробезпека

Приміщення лабораторії згідно ПУЕ можна віднести до 1 класу – без підвищеної небезпеки ураження струмом (сухе, безпилоче, з нормальною температурою повітря, ізольованими підлогами і малим числом заземлених приладів) [43].

Основними причинами поразки працівника лабораторії електричним струмом на робочому місці можуть бути:

- дотик до металевих неструмоведучих частин електроустаткування, які можуть опинитися під напругою в результаті пошкодження ізоляції;
- заборонене використання електричних приладів, таких як електричні плити, чайники, обігрівачі.

Виконання магістерської роботи пов'язано з застосуванням електрообладнання напругою, що не перевищує 220 В змінного струму. Проведення експериментальної частини роботи здійснювалось в умовах можливого впливу електричного струму, а також інших факторів, що визначаються санітарно-гігієнічними показниками виробничого приміщення.

При використанні електрообладнання аварійні умови виникають при замкненні робочої фази на корпус.

В лабораторії вживаються заходи для забезпечення підвищеної електробезпеки, і тому використовується електрична мережа з заземленою нейтраллю. Також необхідно забезпечити захисне заземлення корпусу електрообладнання. Небезпека виникає внаслідок можливості електричної травми або ураження електричним струмом. Електрична травма характеризується локальним ураженням цілісності організму, і вона може призводити до різних форм місцевого ураження внаслідок впливу електричного струму. До цих форм належать електричні знаки, металізація шкіри, електричні опіки та механічні травми.

Електричні опіки поділяються на три види: контактні, дугові та комбіновані. У випадках використання електрообладнання напругою 220 В електричні опіки виникають лише в результаті протікання електричного струму. Такі заходи, як заземлення нейтралі, захисне заземлення та інші заходи безпеки, важливі для уникнення небезпеки електробезпеки в лабораторних умовах.

Небезпечність дії електричного струму залежить не тільки від його величини, а і від тривалості замкнення електричної мережі. Тому в аварійних умовах необхідно негайно відключити систему електроживлення.

Небезпечна дія електричного струму залежить від індивідуальних особливостей людини: стану здоров'я, вікових ознак, величини електричного опору шкіри людини, тощо.

Небезпека електричного струму велика, внаслідок чого була розроблена ефективна система по її запобіганню. Основними мірами захисту від поразки електричним струмом є [43]:

- правильне улаштування і експлуатація електричного устаткування;
- електрична ізоляція; усі струмоведучі частини електроустановок повинні мати гарну ізоляцію з урахуванням напруги в ланцюзі;

- захисні пристрої, що забезпечують неприступність для людини елементів, що знаходяться під напругою;
- заземлення елементів устаткування; занулення;
- застосування індивідуальних засобів захисту;
- наявність попереджувальних плакатів, написів.

При різних несправностях частини електроустаткування можуть виявитися під напругою. Так як людина включається в ланцюг заземлення паралельно, то відбувається розподіл струму відповідно до законів Кірхгофа: струм, що протікає по двом паралельним провідникам прямо пропорційний опору провідника. Так як опір людини на кілька порядків перевищує опір провідника, то струм, що протікає через людину, буде на кілька порядків менше.

Несправності електричних мереж, устаткування і запобіжних пристроїв можуть призвести до пожеж і вибухів.

Основними мірами профілактики в таких випадках є: щільне приєднання проводів у місцях контакту скручування і пропайка з'єднань проводів; застосування захисного заземлення і системи захисного відключення. Захисне відключення виконується на додаток чи замість заземлення. Відключення здійснюється автоматично.

У випадку загоряння проводів необхідно їх знеструмити і погасити за допомогою вуглекислого газу чи покривалами з азбесту.

Для виключення випадків загоряння електропроводки, необхідно застосовувати провідник такого діаметру, при якому не відбувається розігріву. А також не перевантажувати електромережу.

При ураженні людини електричним струмом необхідно застосовувати такі перші міри [44]:

- відключити напругу;
- відтягнути людину від струмоведучих частин устаткування;

- винести на свіже повітря, розстебнути комір;
- викликати лікаря.

4.4 Пожежна та техногенна безпека

Згідно з вибуховою і пожежною небезпекою, будівлю, де розташована лабораторія, відносять до категорії D. Це пов'язано із наявністю горючих матеріалів (книги, документи, меблі) та важкоспаленими речами (різне лабораторне обладнання), які можуть горіти без вибуху при взаємодії з вогнем [45].

Щодо конструктивних характеристик, будівлю віднесено до категорії будівель з несучими та огорожувальними конструкціями з природних або штучних кам'яних матеріалів, бетону або залізобетону. При цьому для перекриттів можна використовувати дерев'яні конструкції, які захищені штукатуркою або важкогорючими листовими, а також плитковими матеріалами. Отже, ступінь вогнестійкості будівлі оцінюється як третю (Ш).

Причинами виникнення пожежі в лабораторії можуть бути:

- несправності електропроводки, розеток і вимикачів, які можуть призвести до короткого замикання або пробією ізоляції;
- використання пошкоджених (несправних) електроприладів;
- використання в приміщенні електронагрівальних приладів з відкритими нагрівальними елементами;
- виникнення пожежі внаслідок попадання блискавки в будинок;
- загоряння будівлі внаслідок зовнішніх впливів;
- неакуратне поводження з вогнем та недотримання заходів пожежної безпеки.

Для гасіння пожеж в лабораторії використовується вуглекислотний

вогнегасник ВВ-5.

Якщо загорілася навіть невелика кількість легкозаймистих рідин необхідно:

- негайно вимкнути всі електронагрівальні прилади;
- погасити пальники;
- прибрати від місця загорання всі легко запалювальні предмети.

Якщо загорілася рідина треба накинути на полум'я вологу вовняну або азбестову ковдру.

При загоранні одягу на людині необхідно збити полум'я. При опіках обов'язково необхідно надати медичну допомогу. До надання медичної допомоги треба обережно звільнити потерпілого від одягу і накрити місця опіків стерильною пов'язкою. Не можна доторкатися руками до опеченого місця, скривати пухирі, обривати шматки одягу, що пристали до шкіри, обмивати або змазувати поранену поверхню будь-якими розчинами або мазями. Це може робити тільки лікар у відповідних умовах.

Для швидкого виявлення та повідомлення про місце виникнення пожежі в лабораторії є автоматична пожежна сигналізація АДС (автоматичний димовий сповіщувач) і автоматична система пожежогасіння.

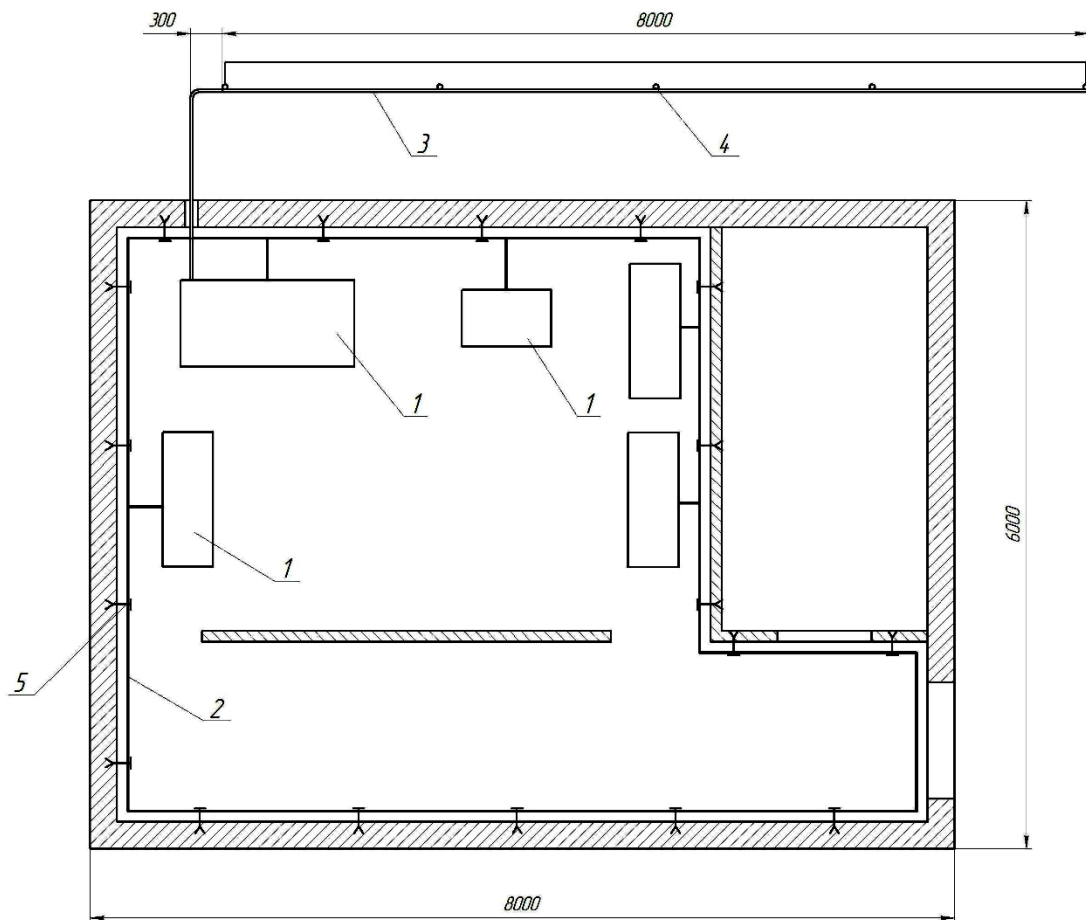
Особливу увагу необхідно приділяти евакуації людей з приміщень. Евакуація проводиться по заздалегідь спланованих шляхах. Схеми евакуації розташовані в доступних для погляду людини місцях.

4.5 Розрахунок захисного заземлення

Для забезпечення захисту від ураження електричним струмом при дотику до металевих неструмоведучих частин, які можуть опинитися під напругою в результаті пошкодження ізоляції, в лабораторії пропонується застосувати

захисне заземлення. Призначення захисного заземлення – створення між металевими конструкціями або корпусом електричного обладнання і землею електричного з'єднання досить малого опору, щоб у разі замикання на землю при дотику людини через його тіло пройшов струм малої величини, безпечний для організму.

Зробимо розрахунок захисного заземлення для лабораторії (рис. 4.1).



1 – електроустановка; 2 – внутрішній контур заземлення; 3 – сполучна смуга; 4 – заземлювач; 5 – скоба кріплення.

Рисунок 4.1 – Схема виносного заземлення

Вибираємо виносний заземлювальний пристрій, який застосовується при малих струмах замикання на землю, зокрема в установках до 1000 В.

Заземлювач передбачається виконати з вертикальних труб $l = 2$ м із зовнішнім діаметром $d = 0,03$ м, верхні кінці яких з'єднуються між собою за допомогою горизонтального електрода – сталевий смуги перетином 4×40 мм, покладеної в землю на глибині $t = 0,7$ м. Питомий електричний опір ґрунту $\rho = 100$ Ом·м. Коефіцієнт сезонності для вертикального заземлювача дорівнює $\psi = 1,3$. Нормативний опір заземлювача – 4 Ом.

Визначимо розрахунковий питомий опір ґрунту для вертикального заземлювача:

$$\rho_g = \psi \cdot \rho = 1,3 \cdot 100 = 130 \text{ Ом} \cdot \text{м}. \quad (4.1)$$

Опір розтіканню струму одиночного вертикального заземлювача, заглибленого в землю на 0,7 м:

$$R_0 = \left(\frac{\rho_g}{2\pi} \right) \left[\ln \frac{2 \cdot l}{d} + 0,5 \ln \frac{4 \cdot t + 3 \cdot l}{4 \cdot t + l} \right] = \left(\frac{130}{2 \cdot 3,14 \cdot 2} \right) \cdot \left[\ln \frac{2 \cdot 2}{0,03} + 0,5 \ln \frac{4 \cdot 0,7 + 3 \cdot 2}{4 \cdot 0,7 + 2} \right] = 15,18 \text{ Ом}. \quad (4.2)$$

Орієнтовна кількість вертикальних заземлювачів складе:

$$n = \frac{1,3 \cdot R_0}{R_n} = \frac{1,3 \cdot 15,18}{4} = 5 \text{ шт.} \quad (4.3)$$

Знаходимо відношення відстані між заземлювачами до їх довжини:

$$A = \frac{a}{l} = \frac{2}{2} = 1. \quad (4.4)$$

Коефіцієнт використання вертикальних заземлювачів $\eta_6 = 0,7$,
горизонтальних заземлювачів – $\eta_2 = 0,74$.

Опір розтіканню струму групи вертикальних заземлювачів:

$$R_6 = \frac{R_0}{n \cdot \eta_6} = \frac{15,18}{5 \cdot 0,7} = 4,3 \text{ Ом.} \quad (4.5)$$

Довжина горизонтальної сполучної смуги:

$$l_2 = a \cdot (n-1) = 2 \cdot (5-1) = 8 \text{ м.} \quad (4.6)$$

Коефіцієнт сезонності для горизонтального заземлювача при довжині смуги 8 м – $\psi_2 = 2,5$.

Розрахунковий питомий опір ґрунту для горизонтального заземлювача:

$$\rho_2 = \psi_2 \cdot \rho = 2,5 \cdot 100 = 250 \text{ Ом} \cdot \text{м.} \quad (4.7)$$

Опір горизонтальної смуги, поглибленої в землю на 0,7 м становить:

$$R_2 = \left(\frac{\rho_2}{2\pi \cdot l_2 \cdot \eta_2} \right) \ln \left(\frac{2l_2^2}{bt} \right) = \left(\frac{250}{2 \cdot 3,14 \cdot 8 \cdot 0,74} \right) \ln \left(\frac{2 \cdot 8^2}{0,04 \cdot 0,7} \right) = 56,65 \text{ Ом.} \quad (4.8)$$

Опір заземлювачів в цілому:

$$R_3 = \frac{R_6 \cdot R_2}{R_6 + R_2} = \frac{4,3 \cdot 56,65}{4,3 + 56,65} = 4 \text{ Ом.} \quad (4.9)$$

Отриманий опір заземлювачів дорівнює номінальному (4 Ом), що відповідає вимогам ПУЕ.

Розташовуємо 5 заземлювачів в ряд на відстані 2 м один від одного.

4.6 Висновки до розділу 4

Охорона праці - це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці. Головний об'єкт охорони праці - це людина в процесі праці, виробниче середовище, організація праці на виробництві. Основна мета охорони праці - це створення здорових і безпечних умов праці.

Законодавство про охорону праці складається з Кодексу законів про працю України: закону України „Про охорону праці” та інших нормативних актів. Закон України „Про охорону праці” був прийнятий Верховною Радою України 14 жовтня 1992 року і введений в дію з 24 жовтня 1992 року. Він визначає основні положення щодо реалізації конституційного права громадян на охорону, їх життя і здоров'я в процесі трудової діяльності, регулює за участю відповідних державних органів відносини між власником підприємства, установи і організації або уповноваженим їм органом і працівником з питань безпеки, гігієни праці та виробничого середовища і установлює єдиний порядок організації охорони праці в Україні. Проведені дослідження дозволили встановити, що більшість випадків травматизму трапляється з працівниками, які працюють менше 5 років, багаточасову денну зміну, в другій половині дня, коли настає втомленість робітників. Всі ці причини травматизму вимагають від керівництва закладу

проводити виховну роботу з порушниками інструкції та правил техніки безпеки для полегшення праці робітників.

ВИСНОВКИ

Проблему підвищення фізико-механічних властивостей конструкційних матеріалів можна вирішити шляхом створення комплексних багатокомпонентних інтерметалідних сплавів на основі алюмінідів. Алюмініди відрізняються від інших інтерметалідних сполук високою стійкістю проти корозії і окислення, а також жароміцністю, напівпровідниковими і надпровідними властивостями, каталітичною активністю, і є важливим класом неорганічних матеріалів.

У результаті за допомогою розробленої віртуальної моделі у системі моделювання технологічних процесів DEFORM була проведена імітація пластичної деформації інтерметалідного продукту високотемпературного синтезу в процесі пресування. За результатами числового розрахунку було проведено аналіз температурних полів, напружено-деформованого стану та енергосилових параметрів процесу обробки металу тиском.

Наукова новизна одержаних результатів:

1) За допомогою теоретичних розрахунків які були проведені за допомогою моделі Холла-Петча, встановлено, що високотемпературний синтез інтерметалідних сплавів в порошковій суміші чистих елементів в умовах термохімічного пресування при тепловому вибуху при мінімальному зовнішньому тиску на суміш, дозволяє отримати інтерметалідний продукт синтезу Ni_3Al із середнім розміром зерна 35 мкм, та має граничну міцність до 620 МПа, що більше на 100 МПа більше, ніж у сплаві $NiAl_3$.

2) Таким чином запропоновано і реалізовано математичну модель, спрямовану на отримання $Ni-Al$ сплавів з заданою структурою і властивостями, засновану на використанні даних про особливості фізичного моделювання

процесу термохімічного пресування і програмного комплексу DEFORM. Високотемпературний синтез інтерметалідного сплаву Ni-Al в порошковій суміші чистих елементів в умовах термохімічного пресування дозволяє отримати інтерметалідний сплав із середнім розміром зерна ~ 35 мкм.

Концептуальний підхід в цій роботі і математична модель дозволяють розраховувати не тільки макроструктуру, а й більш «тонку» структуру хвильової динаміки процесу горіння. Модель синтезує в собі задачу теплопровідності, кінетику хімічної взаємодії реагентів з урахуванням неоднорідності площі реакційної міжфазної поверхні, схеми хімічних реакцій утворення і розпаду інтерметалідних фаз з урахуванням діаграми стану системи реагентів, рівняння дифузійного взаємодії фаз, що описують кінетику зростання інтерметалідних фаз в процесі їх саморозповсюджувального високотемпературного синтезу.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1) Белоконь Ю.О., Чейлитко А.О., Ільїн С.В., Воденнікова О.С. Теоретичні засади термохімічного пресування матеріалів спеціального призначення : монографія. Одеса : Гельветика, 2022. 148с. ISBN 978-617-554-085-5.

2) Белоконь Ю.О. Термохімічне пресування інтерметалідних сплавів : монографія. Запоріжжя : ЗДІА, 2018. 220 с.

3) Sereda B., Belokon Y., Zherebtsov A., Sereda D. The researching and modeling of physical-chemical properties of Ni-base alloys in SHS conditions. *Materials Science and Technology*. Pittsburgh : MS&T, 2012. P. 494-498.

4) Романова И. В., Фарбун И.А., Хайнаков С.А. [и др.] Исследования каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия. *Доповіді Національної академії наук України*. 2008. №10. С. 154-159.

5) Belokon K., Belokon Y. The usage of heat explosion to synthesize intermetallic compounds and alloys. *Processing, Properties, and Design of Advanced Ceramics and Composites II: Ceramic Transactions*. 2017. Vol. 261. P. 109-115. doi: 10.1002/9781119423829.ch9.

6) Alkan M., Sonmez M. S., Derin B. and oth. Production of Al-Co-Ni ternary alloys by the SHS method for use in nickel based superalloys manufacturing. *High Temperature Materials and Processes*. 2015. №34(3). P. 275-283. doi: 10.1515/http-2014-0052.

7) Young D. J., Wainwright M. S., Anderson R. B. Raney nickel-copper catalysts: I. Structure and leaching properties. *Journal of Catalysis*. 1980. Vol. 64. P. 116-123.

8) Тимофеева В.Ф. Исследования зависимости между фазовым составом Ni-Al и Ni-Me-Al сплавов и физико-химические свойства катализаторов Ренея :

автореф. дисс. на соискание уч. Степени канд. хим. наук: спец. 02.00.15 «Химическая кинетика и катализ» В.Ф. Тимофеева. Алма-Ата, 1975. 24 с.

9) Чеснаков В.В., Зайковский В.И., Буянов Р.А. [и др.] Формирование морфологических структур углерода из углеводородов на никельсодержащих катализаторах. *Кинетика и катализ*. 1994. №3. С. 122-128.

10) Завьялова У.Ф., Третьяков Н.Ф., Бурдейная Т.П. [и др.] Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисления СО и углеводородов. *Кинетика и катализ*. 2005. Т.46. №5. С. 795-798.

11) Серeda Б. П., Белоконь Ю. А., Палехова И. В., Серeda Д. Б. Получение интерметаллидных соединений и покрытий при нестационарных температурных условиях. *Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении*. 2014. Вып. 2. С. 67-70.

12) Куликовский Р.А., Пахолка С.Н., Павленко Д.В. Перспективы промышленного применения алюминидов титана в авиадвигателестроения Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. научных трудов. Вып. 80. ПГАСА, 2015. С. 369-372.

13) Ronald D., Randy R., Michael V. Physical and mechanical of NiAl. Nathal NASA Technical Paper. Washington, 1994. 44 p.

14) Kasthuber M., Rashkova B., Clemens H., Mayer S. Tailoring microstructure and composition of advanced $\gamma - TiAl$ bases alloys for improved creep resistance. *Intermetallics*. 2015. №63. P. 27-33.

15) Liu B., Liu Y., Zhang W., Huang J.S. Hot devormation ehavior of TiAl alloys prepared by blended elemental powders *Intermetallics*. 2011. №19. P. 154-159.

16) Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A., Belokon' Y. The modeling of products pressing in SHS-systems. *Material Science & Technology*. Pittsburg, USA. 2008. P. 827-831.

17) Серода Б. П., Кругляк І. В., Жеребцов О. А., Белоконь Ю. О. Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах: монографія. Запоріжжя : ЗДІА, 2009. 252 с. Библиогр. С. 235-250. ISBN978-966-8462-15-3.

18) Lapshin O.V., Ovcharenko V.E. A mathematical model of high-temperature synthesis of nickel aluminide Ni_3Al by thermal shock of a powder mixture of pure elements. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 1996. №3. P. 299-305.

19) Lapshin O.V., Ovcharenko V.E. Mathematical model of high-temperature synthesis of the intermetallic compound Ni_3Al at the ignition state. *Fizika Goreniya s Vzryva*. 1996. 32. P. 68-76.

20) Белоконь Ю.О. Моделювання деформаційних і реологічних параметрів синтезу інтерметалідних сплавів в умовах СВС-пресування. Міжвузівський збірник Луцького національного технічного університету «Наукові нотатки». 2016. №54. С. 44-48.

21) Белоконь Ю. А. Математическое и физическое моделирование процессов деформации $TiAl$ сплавов при СВС-прессовании. *Научный вестник ДГМА*. 2015. №2 (17Е). С. 16-20.

22) Belokon Y., Zherebtsov A., Belokon K. The dependence of strength characteristics on structure of intermetallic $\gamma - TiAl$ alloy. III International scientific-practical conference Current technologies of industrial complex – 2017. Херсон : ХНТУ, 2017. P. 135-136.

23) Appel F., Ohring M., Pau J.D.H. Nano-scale design of $TiAl$ alloys based on β -phase decomposition. *Advanced Engineering Materials*. 2006. V.8. P.371-376.

24) Ковалев О.Б., Неронов В.А. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия. *Физика горения и взрыва*. 2004. Т. 40, №2.

25) Belokon' K., Belokon' Y. The usage of heat explosion to synthesize intermetallic compounds and alloys. *Processing, Properties, and Design of Advanced*

Ceramocs and Composites II: Ceramic Transactions. 2017. Vol. 261. P. 109-115. doi: 10.10029781119423829.ch9.

26) Imayev V.M., Imayev R.M., Kuznetsov A.V. et al. Superplastic properties of Ti-45.2Al-3.5(Nb,Cr,B) sheet material rolled below the eutectoid temperature. Materials Science and Engineering A. 2003. V.A348. P.15-21.

27) Белоконь Ю. О. Дослідження процесів структуроутворення інтерметалідних сплавів у системі Ti-Al-Nb. *Металургія: зб. наук. праць*. 2018. Вип. 2 (40). С. 65-70.

28) Sereda B., Belokon' Y., Zhrebtsov A., Sereda D. The researching and modelling of physical-chemical properties of Ni-base alloys in SHS conditions. Materials Science and Technology. Pittsburgh : MS&T, 2012 - P. 494-498.

29) Кожемякин Г. Б., Савела К.В., Рыжков В.Г. Исследование процесса каталитической очистки газов от оксида углерода и углеводородов на интерметаллидных катализаторах. Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України: матеріали V Всеукр. наук.-практ. конф., (10-11 груд. 2009 р., Запоріжжя): зб. статей Запоріжжя : ЗДІА, 2009. С. 3-5.

30) Кожемякин Г.Б., Белоконь К.В. Повышение экологической безопасности газовых выбросов в атмосферу путем использования интерметаллидных катализаторов. Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: матеріали міжнар. наук.-практ. конф., (12-16 верес. 2011 р., Алушта) : зб. наук статей. Харків, УкрНДІЕП, 2011. Т. 2. С. 215-220.

31) Белоконь Ю. А., Жеребцов А. А., Чейлитко А. А., Белоконь К. В. Оптимизация состава интерметаллидного γ -TiAl сплава. *Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. научн. трудов*. 2018. Вип. 104. С. 48-53.

32) Кожемякин Г.Б., Савела К.В., Рыжков В.Г. Исследование процесса гетерогенного окисления углеродсодержащих компонентов промышленных

газов на интерметаллидных катализаторах. *Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета*: сб. науч. трудов. Харьков : ХНАДУ, 2010. Вып. 48. С. 60-63.

33) Arkatova L.A., Kasatsky N.G., Maximov Y.M. [at et.] Intermetallides as the catalysts for dioxide reforming of methane. *Catalysis Today*. 2018. Vol. 299. P. 303-316.

34) Fan Z.-G., Li C.-Y. Preparation of NiB alloy from splent NiAl catalyst by induction furnance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 436. P. 178-180.

35) Huarong Hu, Fuzhong Xie, Yan Pei Skeletal Ni catalyst prepared from Ni-Al alloys rapidly quenched at different rates: Texture, structure and catalytic performance in chemoselective hydrogenation of 2-ethylanthraquinone. *Journal of Catalysis*. 2005. №10. P. 871-885.

36) Salmones J., Zeifert B., Cabañas J.G. Textural Characterisation of Iron-promoted Raney Nickel Catalysts Synthesised by Mechanical Alloying. *Moreno Adsorption Science & Tehnology*. 2001. №10. P. 871-885

37) Hao Lei, Zhen Song, Dali Tan, Xinhe Bao Preparation of novel Raney-Ni catalysts and characterization by XRD, SEM and XPS. *Applied Catalysis A: General*. 2001. №2014 P. 69-76.

38) Григорян Э.А., Мержанов А.Г. Катализаторы XXI века. *Наука-производству*. 1998. №3 (5). С. 30-41.

39) Санин В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В. [и др.] Получение интерметаллических катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов. *Неорганические материалы*. 2009. № 45 (7). С. 1-8.

40) Zeifert B., Blasquez J. S., Moreno J. G., Calderon H. A. Raney-nickel catalysts produced by mechanical alloying. *Rev.Adv.Mater.Sci*. 2008. № 18. P. 632-638.

41) Налибаев Т.Н., Жакупова А.С., Малыбаева М.К. Роль поверхностного состояния активированных твердых тел в каталитических процессах. Труды КарГТУ. 2000. №4. С. 73-75.

42) Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисления СО и углеводородов У.Ф. авьялова, Н.Ф. Третьяков, Т.П. Бурдейная [и др.] *Кинетика и катализ*. 2005. Т.46. № 5. С. 795-798.

43) Жидецький В. Ц., Джигирей В. С., Сторожук В. М. Практикум з охорони праці : навчальний посібник. Львів : Афіша, 2000. 352 с.

44) Кухаровський П.П. Електробезпека на виробництві та в побуті. Харків : Лідер, 2013. 384 с.

45) Абракітов В. Е. Охорона праці в галузі та цивільний захист : конспект лекцій для студентів 1 (5) курсу усіх форм навчання / В. Е. Абракітов. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. 105 с.

46) Рожков А. П. Пожежна безпека : навч. посіб. Київ : Пожінформтехніка, 1999. 255 с.

ДОДАТОК А

Публікації за темою кваліфікаційної роботи

Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний університет
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потєбні



МАТЕРІАЛИ
ІІІ ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ ЗА
УЧАСТЮ МОЛОДИХ НАУКОВЦІВ
«АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ СТАЛОГО НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО ТА
СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ УКРАЇНИ»

17-20 жовтня 2023 року



Міністерство освіти і науки України
Запорізький національний університет
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
Запорізька міська рада
Запорізька обласна державна адміністрація
Національний університет «Львівська політехніка»
Національний університет «Києво-Могилянська Академія»
Національний університет кораблебудування імені Адмірала Макарова
Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
Харківський національний автомобільно-дорожній університет
Київський національний університет будівництва і архітектури
Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського
Національний транспортний університет

МАТЕРІАЛИ

III ВСЕУКРАЇНСЬКОЇ НАУКОВО-ПРАКТИЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ
ЗА УЧАСТЮ МОЛОДИХ НАУКОВЦІВ
«АКТУАЛЬНІ ПИТАННЯ СТАЛОГО НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО
ТА СОЦІАЛЬНО-ЕКОНОМІЧНОГО РОЗВИТКУ РЕГІОНІВ
УКРАЇНИ»

17-20 жовтня 2023 року

Запоріжжя

2023

УДК 621.7

Белоконь Ю.О., д.т.н., проф., Плющ І.А., магістрант 2 курсу
 Науковий керівник – д.т.н., професор Белоконь Ю.О.

ОТРИМАННЯ АЛЮМІНІДІВ НІКЕЛЮ ПРИ ТЕРМОХІМІЧНОМУ ПРЕСУВАННЯ

*Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького
 національного університету, кафедра металургійних технологій, екології та
 техногенної безпеки*

Усі деформаційні методи обробки NiAl зливків з грубозернистою структурою пов'язані з великими технічними труднощами, використанням дорогих витратних матеріалів і часто не забезпечують отримання однорідної структури. Якби вдалося отримати повністю консолідований порошковий матеріал з низьким рівнем домішок впровадження, однорідною структурою і оптимізованим хімічним складом, то вдалося б піти від таких ливарних проблем, як трудомістка термомеханічна і механічна обробка, і відразу мати необхідні властивості в напівфабрикату/виробі. Тому порошкові технології набагато привабливіші для подрібнення структури зливків Ni-Al сплавів [1-3]. Оскільки Ni-Al належать до важкодеформуючих і низькотехнологічних матеріалів, тому розвиток порошкових NiAl сплавів може бути з практичної точки зору дуже перспективний.

Мета роботи – встановити вплив пластичної деформації на величину зерна в інтерметалідних Ni-Al сплавах та оптимізувати режими їх термохімічного пресування.

За допомогою теоретичних розрахунків які були проведені за допомогою моделі Холла-Пегча, встановлено, що термохімічне пресування інтерметалідних сплавів в порошковій суміші чистих елементів при мінімальному зовнішньому тиску на суміш, дозволяє отримати інтерметалідний продукт синтезу Ni₃Al із середнім розміром зерна 35 мкм, що має граничну міцність до 620 МПа, що більше на 100 МПа більше, ніж у сплаві NiAl₃.

Список використаних джерел

1. Белоконь Ю.О. Термохімічне пресування інтерметалідних сплавів. Запоріжжя : ЗДІА, 2018. 219 с. ISBN 978-617-7120-15-4.
2. Pavlenko D., Belokon Y., Tkach D. Resource-saving technology of manufacturing of semifinished products from intermetallic γ -TiAl alloys intended for aviation engineering. *Materials Science*. 2020. 55(6). P. 908–914.
3. Sereda B., Kruglyak I., Zhrebtsov A., Belokon Y. The modeling of products pressing in SHS-systems. *Material Science and Technology Conference and Exhibition*. (Pittsburg, October 5-9, 2008). Pittsburg, 2008. Vol. 2. P. 827-831.