

УДК 544.3:669.71

Ю.О. БЕЛОКОНЬ, докторант, кандидат технічних наук
Й.К. ОГІНСЬКИЙ, завідувач кафедри, доктор технічних наук
К.В. БЕЛОКОНЬ, доцент, кандидат технічних наук
О.А. ЖЕРЕБЦОВ, старший викладач

ТЕОРЕТИЧНЕ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ УТВОРЕННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ У СИСТЕМАХ «НІКЕЛЬ-АЛЮМІНІЙ» ТА «ТИТАН- АЛЮМІНІЙ»

Запорізька державна інженерна академія

В роботі розглянуто два методи визначення енергії активації реакції утворення інтерметалідів: теоретичний метод розрахунку, що базується на результатах термодинамічного аналізу протікання СВС-реакцій та експериментальний метод, заснований на дослідженні кінетики утворення інтерметаллідних фаз. Встановлено, що енергії активації для систем Ni-Al і Ti-Al складають ~ 45 і ~ 82 кДж/моль відповідно. Показано, що різниця між значеннями енергій активації, одержаними зазначеними методами, не перевищує 5 %. Одержані результати можуть бути застосованими для подальших розрахунків фізико-хімічної моделі протікання реакцій в інтерметаллідних системах за нестационарних температурних умов.

Ключеві слова: енергія активації, СВС-реакція, термодинамічний аналіз, кінетика, інтерметаліди

Вступ. Під час оцінки можливостей одержання різних неорганічних сполук, у тому числі інтерметалідів, методом саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС) все більшого значення набуває кінетичний і термодинамічний аналіз, в першу чергу через визначення енергії активації утворення інтерметалідів за нестационарних температурних умов [1].

Відомо, що СВС-процеси базуються на використанні теплоти, що виділяється під час сильноекзотермічної реакції взаємодії порошкових реагентів. За реальних умов, коли витрати теплоти не дорівнюють нулю, для стаціонарного розповсюдження хвилі горіння необхідно, щоб швидкість реакції та, отже швидкість виділення теплоти у реакційній зоні, були набагато більшими за швидкість тепловіддачі до оточуючого середовища. Окрім того, швидкість реакції повинна істотно збільшуватися зі зростанням температури, яка характеризується енергією активації реакції [2]. Тому енергія активації (E_a) є енергією, що необхідна для досягнення системою перехідного стану, званого активованим (або перехідним) комплексом, який перетворюється на продукти реакції самовільно. Чим меншою є енергія активації реакції, тим вище швидкість її протікання.

Останнім часом з'явилася значна кількість робіт [3-6], де наводяться результати дослідження високотемпературного синтезу інтерметаллідних сплавів за СВС-умов. У більшості цих робіт, присвячених синтезу інтерметаллідних систем

за режимом теплового вибуху, особливу увагу приділено складу, структурі та властивостям одержаних продуктів. Проте розкид експериментальних даних з енергії активації СВС-процесу, а також вельми широкий діапазон значень даних, що наводять різні автори, робить зіставлення недостатньо переконливим. Останні наукові роботи дозволили одержати певні успіхи у вирішенні даного завдання. Так, у роботах [5,6] на основі термодинамічного аналізу встановлено значення ΔH_T і ΔG_T у інтервалі температур 298...1400 К для хімічних сполук, що утворюються в подвійних системах на основі алюмінію (Ni-Al і Ti-Al). Таким чином, одержані залежності дозволяють оцінити ефективну або уявну енергію активації реакції утворення інтерметалідів.

Постановка завдання. Мета роботи полягає у визначенні теоретичним та експериментальним шляхом енергії активації реакції в інтерметаллідних системах Ni-Al і Ti-Al, що дозволить розрахувати критичні умови та період індукції таких реакцій.

Головна частина досліджень. В роботі розглядаються два методи визначення енергії активації реакції утворення інтерметаллідів: теоретичний метод розрахунку з використанням результатів термодинамічного аналізу протікання СВС-реакцій, а також експериментальний, заснований на дослідженні кінетики утворення інтерметаллідних фаз.

Для теоретичних розрахунків рівноваги хімічних реакцій в досліджуваних системах, а також для визначення рівноважних складів компонентів, що беруть участь у цих реакціях, ви-

значали константи рівноваги всіх незалежних реакцій, які є можливими в даних системах. Константа рівноваги пов'язана із змінюванням енергії Гіббса реакції ΔG_T^0 співвідношенням [7]:

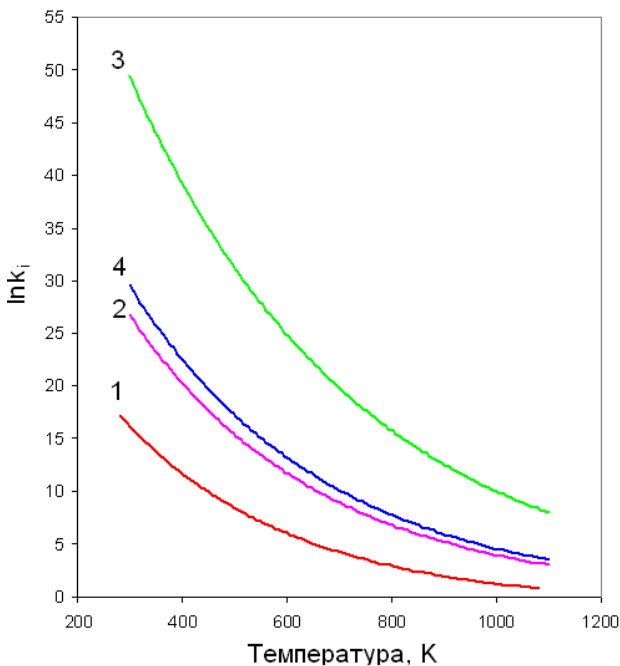
$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln k \quad (1)$$

Звідки

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{R \cdot T}\right), \quad (2)$$

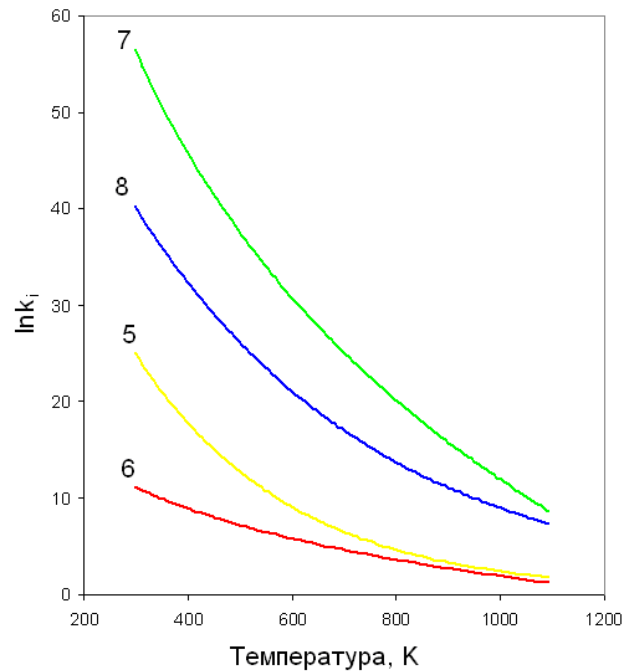
де R – універсальна газова постійна; T – температура.

Рівняння (1) і (2) дають можливість, знаючи ΔG^0 , обчислювати константу рівноваги k та, навпаки, за експериментально знайденим значенням константи рівноваги визначати змінювання енергії Гіббса реакції. На рис. 1 подано результати розрахунків константи швидкості реакції утворення інтерметаллідних сполук у системах $Ni-Al$ і $Ti-Al$. Результати розрахунків показують, що із збільшенням температури значення константи зменшується, тобто в результаті реакцій теплота виділяється (реакція є екзотермічною $Q > 0$).



а

1 - $NiAl$, 2 - $NiAl_3$, 3 - Ni_2Al_3 , 4 - Ni_3Al , 5 - $TiAl$, 6 - $TiAl_2$, 7 - $TiAl_3$, 8 - Ti_3Al



б

Рисунок 1 – Результати термодинамічної розрахунку константи швидкості реакції утворення інтерметаллідних сполук у системах $Ni-Al$ (а) і $Ti-Al$ (б)

На підставі виконаного термодинамічного розрахунку встановлено, що реакція утворення інтерметаллідних сполук протікає в прямому напрямку за всіх можливих температур ведення процесу. Великі значення константи рівноваги (наприклад, для $TiAl$: $k = 2,3 \cdot 10^{11}$) показують, що за стандартних умов рівноваги реакція значно зміщується праворуч, тобто за температури 298 К утворюється стійкі сполуки інтерметаллідів. За температури, яка є меншою за 933 К реакція протікає дуже інтенсивно, про що свідчить високе значення константи реакції.

Енергію активації кожної реакції можна оцінити за формулою [7]:

$$E_a = -\frac{R \cdot (\ln k_2 - \ln k_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (3)$$

де T_1, T_2 – температура у точках 1 та 2 відповідно; k_1, k_2 – константа рівноваги у точках 1 і 2 відповідно.

З наведених залежностей (рис. 1) знаходимо значення константи швидкості реакції утворення інтерметаллідних сполук за температури $T_1 = 298$ К і $T_2 = 1000$ К. Відповідно одержуємо:

– для системи $Ni-Al$ – $\ln k_1 = 16,05$; $\ln k_2 = 3,21$;

– для системи $Ti-Al$ – $\ln k_1 = 26,89$; $\ln k_2 = 3,57$.

Під час підставлення одержаних значень у рівняння (3) знаходимо енергію активації реакції утворення інтерметалідних сплавів термодинамічним розрахунковим методом. Вони складають відповідно: $E_{a(NiAl)} = 45,153$ кДж/моль; $E_{a(TiAl)} = 82,263$ кДж/моль.

Для підтвердження результатів теоретичних розрахунків було виконано експериментальні дослідження кінетики взаємодії інтерметалідних сплавів систем *Ni-Al* і *Ti-Al* за умов СВС з подальшим одержанням аналітичних рівнянь температурно-часових залежностей.

Для дослідження процесів взаємодії нікелю та алюмінію в твердому стані зразки відпалювали за температур від 300 до 500 °С через кожні 10 °С з рівним часом витримки (~5 хв). В систе-

мі *Ni-Al* спостерігають чіткий латентний період, тривалість якого зменшується з підвищенням температури [8,9]. Дослідженням структури зразків *Ni-Al* залежно від температури та часу нагрівання зафіксовано момент появи інтерметалідів певного розміру (0,5...1,0 мкм) за кожної з досліджених температур. Одержану множину емпіричних значень піддавали апроксимації методом найменших квадратів згідно до експоненціального рівняння. За допомогою пакету прикладних програм для інженерно-математичних розрахунків «*SciLab*» [10] було знайдено розрахункові значення енергії активації та передекспоненціального показника, а рівняння подано у вигляді графіка температурно-часової залежності (рис. 2).

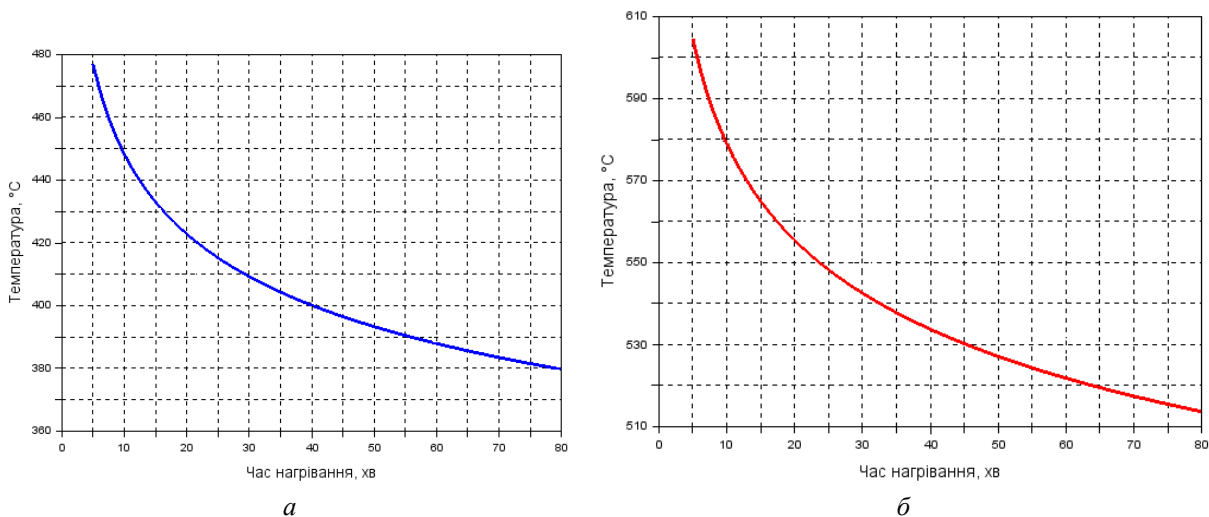


Рисунок 2 – Температурно-часова залежність утворення інтерметалідів у системах *Ni-Al* (а) і системі *Ti-Al* (б)

Розрахунково-аналітичну залежність подано у вигляді наступного рівняння:

$$\tau = 1,0 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{42917}{R \cdot T}\right), \quad (4)$$

тобто енергія активації утворення перших інтерметалідних кристалів за експериментальними результатами дорівнює ~43 кДж/моль.

Виконані дослідження з нагрівання зразків сполук системи *Ti-Al* і наступні металографічні дослідження показали, що за кожної температури існує латентний період, протягом якого в зоні контакту інтерметаліди не виявляються. Для даної системи утворення інтерметалідів вдалося виявити за температури 510 °С тільки після 80 хвилин ізотермічного відпалу. Температурно-часову залежність появи інтерметалідів у системі *Ti-Al* надано на рис. 3. Початкова стадія структуроутворення алюмінідів титану: плавлення алюмінію, – спричинена тепловим імпульсом і його подальшим розтіканням каналами капіляр-

но-пористого середовища [11]. Подальша дифузія атомів алюмінію в решітку часток титану призводить до зародження у дифузійній зоні перших кристалів інтерметалідних сполук $TiAl_3$ (рис. 2). Дослідження закономірностей виділення теплоти за тепловим samozапаленням дозволило встановити наступну послідовність реакцій: $TiAl_3 \Rightarrow Ti_3Al \Rightarrow TiAl$.

Розрахунки температурно-часової залежності дозволили визначити наступне рівняння:

$$\tau = 8,0 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{78676}{R \cdot T}\right), \quad (5)$$

тобто енергія активації утворення перших інтерметалідних кристалів у системі *Ti-Al* становить ~79 кДж/моль.

Таким чином встановлено, що різниця між значеннями енергій активації, що одержано двома різними методами, не перевищує 5 % (див. табл. 1).

Таблиця 1 – Порівняльний аналіз розрахунків енергій активації, отриманих за двома методами

Метод	Енергія активації, кДж/моль		Відносна похибка, %
	NiAl	TiAl	
Теоретичний аналіз	45,153	82,263	4,95
Експериментальні дослідження	42,917	78,676	4,36

Висновки.

1. Для визначення енергії активації реакції утворення інтерметалідів під час протікання СВС-реакцій було розглянуто теоретичний метод термодинамічної аналізу та експериментальний метод з вивчення кінетики утворення інтерметалідних фаз.

2. В результаті термодинамічний розрахунків встановлено, що енергії активації для систем Ni-Al і Ti-Al складають ~ 45 кДж/моль і ~ 82

кДж/моль відповідно. На основі експериментального методу дослідження кінетики взаємодії інтерметалідних сплавів в умовах СВС одержано аналітичні рівняння температурно-часових залежностей утворення інтерметалідів у системах Ni-Al і Ti-Al та їхні енергії активації. Встановлено, що результати експериментальних досліджень підтверджують теоретичні розрахунки: відносна похибка не перевищує 5 %.

3. Порівняльний аналіз показав достовірність отриманих значень, які можуть бути застосовані для подальших розрахунків фізико-хімічної моделі протікання реакцій в інтерметалідних системах за нестационарних температурних умов.

Дослідження виконували за підтримки МОНУ в рамках держбюджетної науково-технічної роботи молодих учених № 0116U007400

Бібліографічний список

1. **Амосов, А. П.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособ. [Текст] / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов ; под ред. В. Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с. – ISBN 978-5-94275-360-3.
2. **Серета, Б. П.** Обработка металлов тиском при нестационарных температурных условиях [Текст] / Б. П. Серета, Г. В. Кругляк, О. А. Жеребцов, Ю. О. Белоконов; монография. – Запоріжжя : ЗДІА, 2009. – 252 с. – ISBN 978-966-8462-15-3.
3. **Sereda, B.** The Modeling of Products Pressing in SHS-Systems [Text] / B. Sereda, A. Zherebtsov, Yu. Belokon etc. // Materials Science and Technology. – 2010. – Vol. 2. – Pp. 827-831.
4. **Sereda, B.** The Retrieving of Heat-resistant Alloys on Intermetallic Base for Details of Gas Turbine Engine Hot Track in SHS Conditions [Text] / B. Sereda, A. Zherebtsov, I. Kruglyak etc. // Materials Science and Technology. – 2010. – Vol. 3. – Pp. 2097-2102.
5. **Белоконов, Ю. О.** Термодинамічний аналіз протікання СВС-реакцій у системі «нікель-алюміній» [Текст] / Ю. О. Белоконов, О. В. Харченко, К. В. Белоконов, С. В. Башлій // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2016. – Вип. 1 (35). – С. 43-47.
6. **Белоконов, Ю. О.** Термодинамічний аналіз протікання СВС-реакцій у системі «титан-алюміній» [Текст] / Ю. О. Белоконов // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2016. – Вип. 2 (36). – С. 66-71.
7. **Карапетьянц, М. Х.** Химическая термодинамика [Текст] / М. Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1975. – 584 с.
8. **Sereda, B.** The Researching and Modeling of Physical-Chemical Properties of Ni-base Alloys in SHS Conditions [Text] / B. Sereda, Yu. Belokon', A. Zherebtsov, D. Sereda // Materials Science and Technology. – 2012. – Vol. 1. – Pp. 494-498.
9. **Серета, Б. П.** Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физико-химические свойства скелетных никелевых катализаторов [Текст] / Б. П. Серета, Г. Б. Кожемякин, К. В. Савела и др. // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2009. – Вип. 20. – С. 112-117.
10. **Scilab.** The official site of software for numerical computation [Электронный ресурс] : <http://www.scilab.org>.
11. **Sereda, B.** The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS [Text] / B. Sereda, I. Kruglyak, A. Zherebtsov, Yu. Belokon' // Material Science and Technology. – 2009. – Vol. 3. – Pp. 2069-2073.

БЕЛОКОНЬ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ, кандидат технических наук, докторант, Запорожская государственная инженерная академия. E-mail: belokon.zp@gmail.com

ОГИНСКИЙ ИОСИФ КУЗЬМИЧ, доктор технических наук, заведующий кафедрой механического оборудования, Запорожская государственная инженерная академия. E-mail: zgia_mo@mail.ru

БЕЛОКОНЬ КАРИНА ВЛАДИМИРОВНА, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии и охраны труда, Запорожская государственная инженерная академия. E-mail: savela_karina@mail.ru

ЖЕРЕБЦОВ АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ, старший преподаватель кафедры прикладной математики, Запорожская государственная инженерная академия. E-mail: aazherebtsov@gmail.com

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СОЗДАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМАХ «НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЙ» И «ТИТАН-АЛЮМИНИЙ»

В работе рассматриваются два метода определения энергии активации реакции образования интерметаллидов: теоретический метод расчета, основанный на результатах термодинамического анализа протекания СВС-реакций, и экспериментальный метод, основанный на исследовании кинетики образования интерметаллидных фаз. Установлено, что энергии активации для систем Ni-Al и Ti-Al составляют ~45 и ~82 кДж/моль соответственно. Показано, что разница между значениями энергий активации, полученными двумя различными методами, не превышает 5 %. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейших расчетов физико-химической модели протекания реакций в интерметаллидных системах при нестационарных температурных условиях.

Ключевые слова: энергия активации, СВС-реакция, термодинамический анализ, кинетика, интерметаллиды

BELOKON' YURIY, Candidate of Technical Sciences, Doctoral Candidate, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: belokon.zp@gmail.com

OGINSKIY JOSEPH, Doctor of Technical Sciences, Head of Department of Metallurgical equipment, Zaporizhska State engineering academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: zgia_mo@mail.ua

BELOKON' KARINA, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Industrial Ecology and Labor Protection, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: savela_karina@mail.ru

ZHEREBTSOV ALEXANDER, Senior Teacher of Department of Applied Mathematics, Zaporizhska State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: aazherebtsov@gmail.com

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL DETERMINATION OF ACTIVATING ENERGY OF GENERATION OF INTERMETALLIDES IN SYSTEMS «NICKEL-ALUMINIUM» AND «TITAN-ALUMINIUM»

In work the two methods for activation energy determination at the intermetallides formation are considered: theoretical calculation method based on the results of thermodynamic analysis during SHS-reactions and experimental method based on the study of the kinetics formation in intermetallide phases. It is established that the activation energies for the Ni-Al and Ti-Al systems are ~45 and ~82 kJ/mol respectively. It is shown that the difference between the values of activation energies obtained by two different methods does not exceed 5 %. The obtained results can be used for further calculations of reactions in the physicochemical model in intermetallide systems under non-stationary temperature conditions.

Keywords: activation energy, SHS-reaction, thermodynamic analysis, kinetics, intermetallic alloys

Стаття надійшла до редакції 13.04.2017 р.
Рецензент, проф. Ю.Ф. Терновий

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>