

УДК 669.71:544.3

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СИСТЕМ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССАХ

БЕЛОКОНЬ Ю. А.¹ к.т.н., доц., докторант,
ЖЕРЕБЦОВ А. А.², ст. преп.,
БЕЛОКОНЬ К. В.³, к.т.н., доц.,
ЧЕЙЛИТКО А. А.⁴, к.т.н., доц., докторант.

¹ кафедра металлургии, Запорожская государственная инженерная академия, пр. Соборный, 226, 69006, Запорожье, Украина, тел. +38 (096) 1129554, e-mail: belokon.zp@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-9327-5219

² кафедра естественных наук, Запорожская государственная инженерная академия, пр. Соборный, 226, 69006, Запорожье, Украина, тел. +38 (097) 9307833, e-mail: aazherbtsov@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-6076-2005

³ кафедра прикладной экологии и охраны труда, Запорожская государственная инженерная академия, пр. Соборный, 226, 69006, Запорожье, Украина, тел. +38 (097) 7357141, e-mail: savela_karina@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003-2000-4052

⁴ кафедра теплоэнергетики, Запорожская государственная инженерная академия, пр. Соборный, 226, 69006, Запорожье, Украина, тел. +38 (097) 0472333, e-mail: cheylitko@yandex.ua, ORCID ID: 0000-0002-5713-155X

Аннотация. *Цель.* Установление критических условий перехода к воспламенению интерметаллидных систем в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при изменении параметров, определяющих условия проведения процесса. *Методика.* Объектом исследования выбраны интерметаллидные системы Ti-Al и Ni-Al. В качестве критерия теплового взрыва выбран критерий Семенова, который получен решением стационарного уравнения теплового баланса. Для численного решения условий протекания СВС-реакций в интерметаллидных системах использовали пакет прикладных программ для инженерно-математических расчетов SciLab. *Результаты.* Численный анализ по соотношению расчетного критерия Семенова и его критического значения показал, что исследуемые реакции можно разделить на две группы. К первой группе относятся системы, в которых расчетный критерий Семенова ниже его критического значения ($Se < Se_{кр}$). К второй группе относятся системы, для которых расчетный критерий Семенова равен или превышает критическое значение ($Se > Se_{кр}$). *Научная новизна.* Для интерметаллидных систем Ni-Al и Ti-Al установлены зависимости расчетного критерия Семенова от начальной температуры синтеза. Установлено, что начальная температура для осуществления синтеза в системы Ti-Al должна превышать 378 К, в системе Ni-Al синтез может проходить и при обычных условиях (298 К). Понимание механизмов протекания СВС-реакций и получение количественных закономерностей, описывающих процесс теплового взрыва, позволит управлять режимом протекания СВС-реакций, что в свою очередь дает возможность управлять и структурой интерметаллидных сплавов при СВС-прессовании. *Практическая значимость.* Установлено, что для осуществления реакции синтеза алюминид титана необходим предварительный подогрев. Расчет показал, что для достижения температуры синтеза в режиме горения в системе Ti + Al достаточен подогрев до ~ 100 °С (378 К).

Ключевые слова: СВС-реакции; тепловой взрыв; интерметаллиды; Ti-Al сплавы; Ni-Al сплавы; критерий Семенова; начальная температура

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ВЗАЄМОДІЇ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ СИСТЕМ ПРИ НЕСТАЦІОНАРНИХ ТЕМПЕРАТУРНИХ ПРОЦЕСАХ

БЕЛОКОНЬ Ю. О.¹ к.т.н., доц., докторант,
ЖЕРЕБЦОВ О. А.², ст. преп.,
БЕЛОКОНЬ К. В.³ к.т.н., доц.,
ЧЕЙЛИТКО А. О.⁴, к.т.н., доц., докторант.

¹ кафедра металургії, Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, 69006, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (096) 1129554, e-mail: belokon.zp@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-9327-5219

² кафедра природничих наук, Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, 69006, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (097) 9307833, e-mail: aazherbtsov@gmail.com, ORCID ID: 0000-0001-6076-2005

³ кафедра прикладної екології та охорони праці, Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, 69006, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (097) 7357141, e-mail: savela_karina@mail.ru, ORCID ID: 0000-0003-2000-4052

⁴ кафедра теплоенергетики, Запорізька державна інженерна академія, пр. Соборний, 226, 69006, Запоріжжя, Україна, тел. +38 (097) 0472333, e-mail: cheylitko@yandex.ua, ORCID ID: 0000-0002-5713-155X

Анотація. Мета. Встановлення критичних умов переходу до займання інтерметалідних систем в умовах самороспротраюючогося високотемпературного синтезу (СВС) при зміні параметрів, що визначають умови проведення процесу. **Методика.** Об'єктом дослідження обрані інтерметалідні системи Ti-Al і Ni-Al. Як критерій теплового вибуху обраний критерій Семенова, який отримано рішенням стаціонарного рівняння теплового балансу. Для чисельного рішення використували пакет прикладних програм для інженерно-математичних розрахунків SciLab. **Результати.** Чисельний аналіз по співвідношенню розрахункового критерію Семенова і його критичного значення показав, що досліджувані реакції можна розділити на дві групи. До першої групи належить системи, в яких розрахунковий критерій Семенова нижче його критичного значення ($Se < Se_{кр}$). До другої групи належать системи, для яких розрахунковий критерій Семенова дорівнює або перевищує критичне значення ($Se \geq Se_{кр}$). **Наукова новизна.** Для інтерметалідних систем Ni-Al і Ti-Al встановлені залежності розрахункового критерію Семенова від початкової температури синтезу. **Практична значимість.** Встановлено, що для здійснення реакції синтезу алюмініду титану необхідний попередній підігрів. Розрахунок показав, що для досягнення температури синтезу в режимі горіння в системі Ti + Al достатній підігрів до ~ 100 °C (378 K).

Ключові слова: СВС-реакції; тепловий вибух; інтерметаліди; Ti-Al сплави; Ni-Al сплави; критерій Семенова; початкова температура

THE INVESTIGATION OF INTERACTION CONDITIONS IN INTERMETALLIDE SYSTEMS UNDER NON-STATIONARY TEMPERATURE PROCESSES

BELOKON Y. A.¹ *Ph. D., Assos.prof., Dr. student,*
 ZHEREBTSOV A. A.², *Senior Lecturer,*
 BELOKON K. V.³, *Ph. D., Assos.prof.,*
 CHEYLITKO A. A.⁴, *Ph. D., Assos.prof., Dr. student*

Annotation. Purpose. The determination of critical conditions for transition to combustion in intermetallide systems under self-propagating high-temperature synthesis (SHS) conditions with changeable parameters, which determine process conditions. **Methodology.** The intermetallide systems Ti-Al and Ni-Al were chosen for the study. As a criterion for a thermal explosion, Semenov's criterion was chosen. The software for engineering and mathematical calculations SciLab was used for numerical calculation. **Findings.** A numerical analysis of the ratio of the calculated Semenov's criterion and its critical value showed that the investigated reactions can be divided into two groups. The first group includes systems in which the Semenov's criterion is below its critical value ($Se < Se_{cr}$). The second group includes systems for which the Semenov's criterion is equal or exceeds the critical value ($Se \geq Se_{cr}$). **Originality.** For intermetallide systems Ni-Al and Ti-Al the dependencies of the calculated Semenov's criterion on the initial synthesis temperature are established. **Practical value.** It was established that preheating is necessary to carry out the synthesis of titanium aluminide. The calculation showed that to reach the synthesis temperature of the combustion regime in the Ti + Al system it is needed to preheat up to ~ 100 °C (378 K).

Keywords: SHS-reactions; thermal combustion; intermetallides; Ti-Al alloys; Ni-Al alloys; Semenov's criterion; initial temperature

Введение

При оценке возможностей получения различных неорганических соединений, в том числе интерметаллидов, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) большее значение приобретает кинетический и термодинамический анализ, в первую очередь определение критических условий проведения процесса.

Известно, что в основе СВС лежит использование тепла, которое выделяется в ходе сильноэкзотермической реакции взаимодействия порошковых реагентов. Одним из вариантов проведения СВС является нагрев с заданной скоростью, завершающийся тепловым взрывом. Основная особенность этого способа синтеза заключается в том, что иницирование реакции проводится не с поверхности, а за счет прогрева всего объема реагирующего вещества. При этом, в зависимости от соотношения определяющих

параметров, максимум температуры может возникать либо в центре реакционного объема, либо между центром и поверхностью. В статических условиях характеристиками теплового взрыва некоторой системы с фиксированными параметрами является критическая температура окружающей среды, выше которой процесс завершается взрывом, и период индукции – время развития процесса, обычно отсчитываемое от момента, когда температура в веществе сравнялась с температурой окружающей среды [1, 3-4].

В последнее время появилось значительное количество работ [5-7], в которых приводятся результаты по высокотемпературному синтезу интерметаллидных сплавов в СВС-условиях. В большинстве этих работ, посвященных синтезу интерметаллидных систем в режиме теплового взрыва, особое внимание уделено составу, структуре и свойствам получаемых продуктов. Аспектам, связанным с особенностями процесса воспламенения и горения до недавнего времени уделялось

значительно меньше внимания. Последние научные работы позволили существенно продвинуться в решении данной задачи. Так, в работе [2] на основе экспериментальных методов исследования кинетики взаимодействия интерметаллидных сплавов в условиях СВС получены аналитические уравнения температурно-временной зависимости образования интерметаллидов в системе Ni-Al и Ti-Al. Установлено, что для реакции взаимодействия никеля и алюминия с образованием первых кристаллов интерметаллидов энергия активации составляет 43 кДж/моль, для Ti-Al – 79 кДж/моль.

Таким образом, определение энергии активации интерметаллидных систем Ni-Al и Ti-Al позволит рассчитать критические условия и период индукции этих реакций.

Цель работы

Настоящая работа посвящена вопросу о переходе к воспламенению интерметаллидных систем в условиях СВС при изменении параметров, определяющих условия проведения процесса.

Методика исследования

В качестве критерия теплового взрыва выбран критерий Н. Н. Семенова, который получен решением стационарного уравнения теплового баланса и установлены критические условия, включающее в себя все основные параметры, определяющие тепловой режим СВС-процесса [3].

Для численного решения условий протекания СВС-реакций в интерметаллидных системах использовали пакет прикладных программ для инженерно-математических расчетов SciLab [8].

Результаты исследования

Основы теории теплового взрыва были разработаны Н. Н. Семеновым, который рассмотрел уравнение теплового баланса реагирующего вещества в предположении равномерности распределения температуры по его объему. Химическая реакция принимается реакцией нулевого порядка, когда скорость реакции не зависит от степени превращения вещества, а зависит только от температуры (по закону Аррениуса). Тогда скорость теплоприхода от химической реакции в веществе будет определяться выражением [3]:

$$\dot{Q}_{хим} = Q\rho V k_0 e^{-\frac{E}{RT}} = Q\rho V k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где Q – тепловой эффект реакции, Дж/кг;

ρ – плотность вещества, кг/м³;

V – объем вещества, м³;

k_0 – предэкспоненциальный множитель, 1/с;

E – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К).

Скорость теплоотвода из вещества в окружающую среду определяется законом Ньютона:

$$\dot{Q}_{охл} = \alpha S(T - T_{cp}), \quad (2)$$

где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К);

S – площадь поверхности вещества, м².

Н. Н. Семенов показал, что в тепловом отношении возможны два режима протекания реакции: стационарный и тепловой взрыв.

В стационарном режиме $\dot{Q}_{хим} = \dot{Q}_{охл}$ и осуществляется тепловое равновесие: сколько тепла выделяется в веществе, столько его и отводится в окружающую среду. Температуры, достигаемые в этом режиме, невысоки, близки к температуре среды T_{cp} . Они находятся из уравнения равновесия [4]:

$$Q\rho V k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \alpha S(T - T_{cp}). \quad (3)$$

Стационарный режим устанавливается в случае невысоких значений температуры среды T_{cp} и достаточно сильного теплоотвода в среду.

В случае высоких значений температуры среды и слабого теплоотвода уравнения равновесия уже не имеет решения, так как здесь $\dot{Q}_{хим} > \dot{Q}_{охл}$ при любой температуре $T > T_{cp}$. Вследствие экспоненциальной зависимости скорости тепловыделения от температуры саморазогрева вещества происходит с резким, прогрессивным самоускорением, и при этом достигаются очень высокие температуры.

Н. Н. Семенов нашел критические условия, разделяющие область стационарных режимов от области теплового взрыва. Они определяются критическими значением безразмерного критерия Семенова [1]:

$$Se = \frac{Q\rho V}{\alpha S} \frac{E}{RT_{cp}^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_{cp}}\right), \quad (4)$$

$$Se_{кр} = \frac{1}{e} = 0,368. \quad (5)$$

При $Se < Se_{кр}$ процесс протекает без взрыва, при $Se > Se_{кр}$ происходит тепловой взрыв. Зная кинетические и теплофизические свойства реагирующего вещества (Q, k_0, E, c, ρ), его форму и габариты (V, S), а также условия, в которых оно находится (α, T_{cp}), можно легко вычислить значение критерия Семенова Se .

Таким образом, для реализации режима теплового взрыва вещества необходимо создать в печи такие условия (α, T_{cp}), при которых величина критерия Семенова для данного вещества будет больше критического значения $Se_{кр}$. Как видно из формулы (4) для данного критерия, его значение тем больше, чем больше величины Q, ρ, V, k_0, T_{cp} и меньше величины α, S .

Для численного решения тепловой задачи синтеза алюминидов титана и никеля в условиях СВС в

тепловую модель Семенова были интегрированы следующие исходные данные:

- Ni-Al система: $Q_{NiAl} = 1,2 \cdot 10^3$ Дж/кг, $\rho_{NiAl} = 5870$ кг/м³, $V = 30 \cdot 10^{-3}$ м³, $\alpha_{NiAl} = 400$ Вт/(м²·К), $S = 33,4 \cdot 10^{-4}$ м², $E_{NiAl} = 42917$ Дж/моль, $k_0 = 5,76 \cdot 10^6$ 1/с.

- Ti-Al система: $Q_{TiAl} = 8,1 \cdot 10^3$ Дж/кг, $\rho_{TiAl} = 3800$ кг/м³, $V = 30 \cdot 10^{-3}$ м³, $\alpha_{TiAl} = 240$ Вт/(м²·К), $S = 33,4 \cdot 10^{-4}$ м², $E_{TiAl} = 78676$ Дж/моль, $k_0 = 7,2 \cdot 10^8$ 1/с.

Графическая интерпретация полученных результатов расчета представлена на рис. 1 и 2.

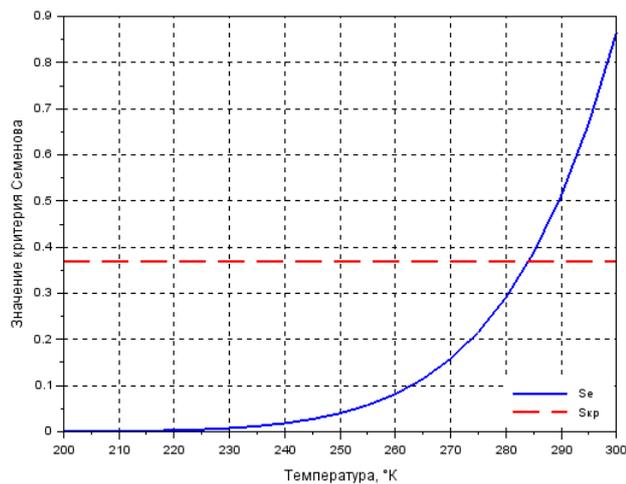


Рис. 1. Зависимость расчетного критерия Семенова от начальной температуры синтеза интерметаллидной системы Ni-Al
The dependence of calculated Semenov's criterion on initial synthesis temperature of Ni-Al intermetallic system

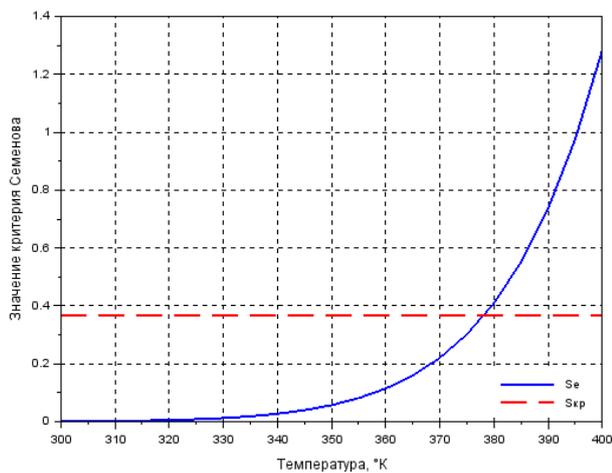


Рис. 2. Зависимость расчетного критерия Семенова от начальной температуры синтеза интерметаллидной системы Ti-Al
The dependence of calculated Semenov's criterion on initial synthesis temperature of Ti-Al intermetallic system

Анализ результатов расчета показал, что для интерметаллидной системы Ni-Al расчетное значение критерия Семенова выше критического. Это условие является достаточным для протекания в системе

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в обычных условиях.

Таким образом, температурный анализ СВС-реакции образования интерметаллидов по соотношению расчетного критерия Семенова и его критического значения показал, что исследуемые реакции можно разделить на две группы. К первой группе относятся системы, в которых расчетный критерий Семенова ниже его критического значения ($Se < Se_{кр}$). В первую очередь это система Ti+Al, в которой СВС в обычных условиях ($T_0 = 298$ К) маловероятен. Для осуществления реакции синтеза необходим предварительный подогрев. Расчет показал, что для достижения температуры синтеза в режиме горения в системе Ti+Al достаточен подогрев до ~ 100 °С (378 К). К второй группе относятся системы, для которых расчетный критерий Семенова равен или превышает критическое значение ($Se > Se_{кр}$). К этой группе относятся система Ni+Al, для которой, как показывает температурный расчет критерия Семенова, характерно взаимодействие в режиме горения в обычных условиях.

Научная новизна и практическая ценность

Для интерметаллидных систем Ni-Al и Ti-Al установлены зависимости расчетного критерия Семенова от начальной температуры синтеза. Установлено, что начальная температура для осуществления синтеза в системы Ti-Al должна превышать 378 К, в системе Ni-Al синтез может проходить и при обычных условиях (298 К). Понимание механизмов протекания СВС-реакций и получение количественных закономерностей, описывающих процесс теплового взрыва, позволит управлять режимом протекания СВС-реакций, что в свою очередь дает возможность управлять и структурой интерметаллидных сплавов при СВС-прессовании.

Выводы

1. Для реализации режима теплового взрыва необходимо создать в печи такие условия (α , T_{cp}), при которых величина критерия Семенова для данного вещества будет больше критического значения $Se_{кр}$.

2. Для численного решения критических условий реакции взаимодействия никеля и алюминия с образованием первых кристаллов интерметаллидов принимаем энергию активации 43 кДж/моль, для Ti-Al – 79 кДж/моль.

3. Для осуществления реакции синтеза алюминидов титана необходим предварительный подогрев. Расчет показал, что для достижения температуры синтеза в режиме горения в системе Ti+Al достаточен подогрев до ~ 100 °С (378 К).

Исследования проводились при поддержке МОНУ в рамках госбюджетной научно-технической работы молодых ученых № 0116U007400.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Амосов А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов; под ред. В. Н. Анциферова. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
2. Белоконь Ю. О. Кінетичні особливості формування інтерметалідних сплавів в умовах саморозповсюджувального высокотемпературного синтезу / Ю. О. Белоконь, О. А. Жеребцов // Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6». – К.: НТУУ «КПІ». – 2016. – С. 60-62.
3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / под ред. А. Е. Сычева. – Черноголовка: Территория, 2001. – 432 с.
4. Серета Б.П. Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах: монографія / Б.П. Серета, І.В. Кругльак, О.А. Жеребцов, Ю.О. Белоконь. – Запоріжжя: ЗДІА, 2009. – 252 с.
5. Pochec E. Fe–Al phase formation around SHS reactions under isothermal conditions / E. Pochec, S. Józwiak, K. Karczewski, Z. Bojar // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – № 509. – P. 1124-1128. – Режим доступу: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810020943>
6. Sereda B. The Modelling of Products Pressing in SHS-Systems / B. Sereda, I. Kruglyak, A. Zherebtsov, Y. Belokon' // Material Science & Technology. – Pittsburg, USA. – 2009. – 827-831.
7. Sereda B. The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS / B. Sereda, I. Kruglyak, S. Sheyko, A. Zherebtsov, Y. Belokon' // Material Science & Technology. – Pittsburg, USA. – 2008. – P. 2069-2073.
8. Scilab. The official site of software for numerical computation: <http://www.scilab.org>.

REFERENCES

1. Amosov A.P., Borovinskaya I.P. and Merzhanov A.G. *Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov* [Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials]. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007, 567 p. (in Russian).
2. Belokon Y.O. and Zherebtsov O.A. *Kinetychni osoblyvosti formuvannya intermetalidnykh splaviv v umovakh samorozpovsyudzhuval'noho vysokotemperaturnoho syntezu* [The kinetic features of formation of intermetallic alloys in high temperature conditions self-propagating high-temperature synthesis]. International Conference "Materials for extreme conditions - 6". Kyiv: NTU "KPI", 2016, pp. 60-62. (in Ukrainian).
3. Sychev A.E. *Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyy sintez: teoriya i praktika* [Self-propagating high-temperature synthesis: theory and practice]. Chernogolovka: Territory, 2001, 432 p. (in Russian).
4. Sereda B.P., Kruglyak I.V., Zherebtsov O.A. and Belokon Y.O. *Obrobka metaliv tyskom pry nestatsionarnykh temperaturnykh umovakh* [Metal forming at unsteady temperature conditions]. Zaporozhye: ZSEA, 2009, 252 p. (in Ukrainian).
5. Pochec E., Józwiak S., Karczewski K and Bojar Z. *Fe–Al phase formation around SHS reactions under isothermal conditions*. Journal of Alloys and Compounds, 2011, no. 509, pp. 1124-1128. – Режим доступу: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810020943>
6. Sereda B., Kruglyak I., Zherebtsov A. and Belokon' Y. *The Modelling of Products Pressing in SHS-Systems*. Material Science & Technology, 2009, vol. 1, pp. 827-831.
7. Sereda B., Kruglyak I., Sheyko S., Zherebtsov A. and Belokon' Y. *The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS*. Material Science & Technology, 2008, vol. 1, pp. 2069-2073.
8. Scilab. The official site of software for numerical computation: <http://www.scilab.org>.

Стаття рекомендована до публікації д.т.н., наук, проф. Лаухніним Д.В., д.т.н., проф. Сухомлиним Г.Д. (Україна)