

ЛІТЕРАТУРА

1. Линч А. Дж. Циклы дробления и измельчения / Линч А. Дж.: [пер. с англ.]. – М.: Недра, 1981. – 342 с.
2. Марюта А. Н. Автоматическая оптимизация процесса обогащения руд на магнитообогатительных фабриках / Марюта А. Н. – М.: Недра, 1987. – 230 с.
3. Биленко Л. Ф. Закономерности совместного измельчения разнопрочных минеральных компонентов / Биленко Л. Ф. // Обогащение руд. – 2000. – №1. – С. 7–10.
4. Измельчение. Энергетика и технология / [Пивняк Г. Г., Вайсберг Л. А., Кириченко В. И. и др.]. – М.: Изд. дом “Руда и Металлы”, 2007. – 296 с.
5. Морозов В. В. Управление процессами обогащения на основе измерения параметров и оценки сортности руд / Морозов В. В. // ГИАБ.– 2005. – №7. – С. 316–319.
6. Масленников В. Г. Резиновая футеровка ООО «УРАЛЬСКИЙ ЗАВОД ФУТЕРОВОЧНЫХ РТИ» // IX Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Том II. – М.: МИСиС, 2013. – С. 375–380.
7. Даваасамбуу Д. Повышение эффективности обогащения медно-молибденовых руд на основе оптимизации процессов дробления и измельчения / Д. Даваасамбуу, Д. Эрдэнэцогт // Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения 2015): Материалы Международного совещания. Иркутск (21-25 сентября 2015 года). – С. 110–113.
8. Кусков В. Б. Совершенствование технологий обогащения железных руд различных типов и вещественного состава / В. Б. Кусков, Ю. М. Сищук // Горный журнал, 2016. – № 2. – С. 70–74.
9. Хопунов Э. А. Новый взгляд на процессы переработки минерального сырья / Хопунов Э. А. // Современная техника и технология. – 2015. – №3 [электронный ресурс]. URL: <http://technology.snauka.ru/2015/03/5944> (дата обращения: 18.04.2015).
10. Аброськин А. С. Применение современных систем автоматизации на открытых горных работах / Аброськин А. С. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2015. – Т. 326. – № 12. – С. 122–130.

пост. 14.12.2017

**Б.П. СЕРЕДА**, д.т.н., профессор  
**И.В. КРУГЛЯК**, к.т.н., доцент  
 Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское  
**Ю.А. БЕЛОКОНЬ**, к.т.н., доцент  
**К.В. БЕЛОКОНЬ**, к.т.н., доцент  
**А.А. ЖЕРЕБЦОВ**, ст. преподаватель  
 Запорожская государственная инженерная академия, г. Запорожье

**Моделирование кинетики образования интерметаллидных сплавов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза**

В работе на основе экспериментальных методов исследования кинетики взаимодействия интерметаллидных сплавов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены аналитические уравнения температурно-временных зависимостей образования интерметаллидов в системе Ni-Al и их энергии активации. Установлено, что для реакции взаимодействия никеля и алюминия с образованием первых кристаллов интерметаллидов энергия активации составляет 42,917 кДж. Также в работе, на основании модели Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова, получены зависимости определяющие температуру и время синтеза, при которой достигается нужная степень химического превращения.

Analytic equations of the temperature-time dependences of the formation intermetallides in the Ni-Al system and their activation energy are obtained on the basis of experimental methods for studying the kinetics of the interaction intermetallic alloys under conditions of self-propagating high-temperature synthesis. It is established that for the reaction of the interaction nickel and aluminum with the formation of the first crystals of intermetallides, the activation energy is 42.917 kJ. Also in the work, on the basis of the Johnson-Mel-Avrami-Kolmogorov model, dependences determining the temperature and the synthesis time at which the required degree of chemical transformation is reached are obtained.

**Введение**

При оценке возможностей получения различных неорганических соединений, в том числе интерметаллидов, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) большое значение приобретает кинетический анализ, в первую очередь определение критических условий проведения процесса. Поэтому возникает задача определения аналитических уравнений температурно-временных зависимостей образования интерметаллидов в системе Ni-Al и их энергии активации.

**Анализ последних источников исследований и публикаций**

Среди наиболее перспективных методов получения интерметаллидных сплавов на основе алюминидов титана и никеля является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. СВС является эффективным методом получения широкого класса материалов и представляет собой сильно экзотермическое взаимодействие химических реагентов в конденсированной фазе, протекающее в режиме горения [1]. Од-

ним из вариантов проведения СВС-процесса является нагрев с заданной скоростью до такой высокой температуры, при которой начинается объемный саморазогрев системы за счет химической реакции, и СВС проходит в режиме объемного теплового взрыва (теплового самовоспламенения). Высокотемпературный синтез в режиме теплового самовоспламенения чаще всего используется для систем со сравнительно невысоким экзотермическим эффектом химической реакции взаимодействия реагентов, в частности, систем для синтеза интерметаллидов. У таких систем невысокая адиабатическая температура реакции, вследствие чего они не могут гореть при комнатной начальной температуре. Для осуществления синтеза интерметаллидов необходимо повысить температуру синтеза за счет предварительного подогрева шихты для проведения синтеза в режиме теплового самовоспламенения. В результате начальная температура шихты становится одним из главных параметров для управления синтезом интерметаллидов в технологии СВС. С учетом значительного отличия нового метода от традиционного способа получения интерметаллидов большой интерес представляет исследование кинетических процессов образования продуктов синтеза при нестационарных температурных условиях [2]. Тепловое самовоспламенение для синтеза материалов используется в различных вариантах. Наиболее распространенный способ осуществления синтеза в режиме теплового самовоспламенения является линейный нагрев с постоянной скоростью в широком интервале скоростей: от 0,5 до 2000 К/мин [3]. Этим способом синтезировано наибольшее число материалов. В первую очередь, это интерметаллиды (в основном алюминиды металлов) и композиты на их основе. Во-вторых, это некоторые другие тугоплавкие соединения (карбиды TiC, SiC, B<sub>4</sub>C; силициды MoSi<sub>2</sub> и Mo<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, нитриды) [1].

#### Цель работы

Целью работы является установление закономерностей кинетических превращений при тепловом самовоспламенении интерметаллидных сплавов NiAl и TiAl.

#### Материалы исследований

Объектом исследования выбраны интерметаллидные системы Ni-Al (таблица 1). Данная система относится к группе интерметаллидных систем в которых адиабатическая температура горения равна температуре плавления образующегося продукта ( $T_{пл} = T_{ад}$ ) [4].

Таблица 1. Параметры СВС-системы

Реакция $R_1 + R_2 \rightarrow P$	$T_{пл}(R_1)$ , К	$T_{пл}(R_2)$ , К	$T_{пл}(P)$ , К	$T_{ад}$ , К
Ni + Al $\rightarrow$ NiAl	1728	933	1910	1911

Для получения интерметаллидных сплавов в качестве исходных материалов применяли металлические порошки титана, никеля и алюминия дисперсностью 50–100 мкм. Перед смешиванием порошки просушивали при температуре 75–120 °С в течение 3 часов. Смешивания порошков проводили в стальных шаровых мельницах в течение 2 часов. Соотношение компонентов выбиралось с стехиометрических расчетов для получения интерметаллидных фаз NiAl. Подготовленную таким образом, смешанную реакцию смесь взвешивали на

электронных весах и засыпали в ректор. Для компактирования начальных заготовок использовали гидравлический пресс ПСУ-125. Образцы формировали цилиндрической формы диаметром 25 мм и длиной 30 мм. Плотность образца играла важную роль. Режим теплового самовоспламенения наблюдался только для образцов высокой плотности:  $\Delta = 0,8-0,7$  для системы Ni-Al [5, 6].

#### Результаты исследований и их обсуждение

Экспериментальные данные по изменению температуры процесса образования интерметаллидов NiAl в процессе синтеза приведены на рис. 1. Установлено, что почти 80 секунд идет процесс инертного линейного нагрева, и только при достижении температуры плавления эвтектики 821 К начинается быстрый рост температуры (стадия теплового самовоспламенения). При этом увеличение температуры до максимального значения 1911 К происходит всего за несколько секунд, затем 4–5 секунд держится максимальное значение, и начинается остывание.

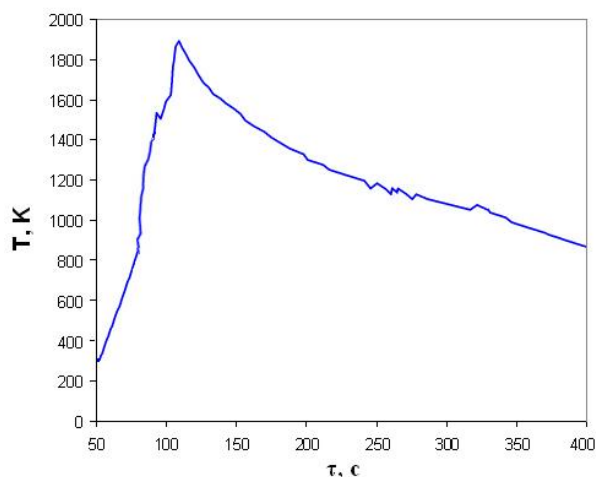


Рис. 1. Характерный ход температурной кривой при тепловом самовоспламенении Ni-Al

На первой стадии, когда температура образца ниже точек плавления обоих компонентов (Ni и Al), идет взаимная диффузия твердых реагентов, приводящая к образованию их эвтектики (в силу этого первую стадию можно назвать стадией инертного нагрева достаточно условно, так как взаимодействие реагентов и здесь идет, но оно слабое, с малым тепловым эффектом по сравнению с тепло-приходом от внешнего источника, и практически не влияет на ход температурной кривой  $T(t)$ ). При достижении температуры плавления эвтектики образуется ее расплав на границе контакта компонентов. Жидкая фаза смачивает частицы порошка и растекается по объему образца. Это приводит к резкой интенсификации химического взаимодействия компонентов и, соответственно, тепловыделению реакции. Температура за счет саморазогрева начинает резко расти, алюминий переходит в жидкую фазу. Когда нарабатывается достаточное количество расплава, начинается растворение твердых частиц никеля с кристаллизацией зерен новой фазы NiAl в объеме расплава. Исследованию закономерностей тепловыделения при тепловом самовоспламенении позволило установить следующую последовательность реакций  $NiAl_3 \rightarrow Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl$  [7].

Эти процессы идут с выделением большого количества тепла. На этой стадии резкого подъема температуры происходит превращение основной массы реагентов, причем процесс идет наиболее интенсивно после плавления алюминия. С увеличением количества твердого продукта NiAl и, соответственно, сокращением доли расплава реакция затормаживается. Скорость реакции падает, несмотря на продолжающийся рост температуры. Наконец, наступает динамическое равновесие между тепловыделением процессов дореагирования, упорядочением кристаллической структуры твердого продукта, кристаллизации остатков расплава, с одной стороны, и теплотерями из образца, с другой стороны. Температура сохраняется постоянной в течении 2—4 с. Когда тепловыделение перестает компенсировать теплотери, начинается остывание образца.

Для исследования процессов взаимодействия никеля и алюминия в твердом состоянии образцы отжигали при температурах от 300 до 500 °C через каждые 10 °C с различными временами выдержки (~ 5 мин) [8, 9]. В системе Ni-Al наблюдается четкий латентный период, длительность которого уменьшается с повышением температуры. Исследовав структуру образцов Ni-Al в зависимости от температуры и времени нагрева, удалось зафиксировать момент появления интерметаллидов определенного размера (0,5—1,0 мкм) при каждой из исследованных температур и представить его в виде зависимости (рис.2).

ровать момент появления интерметаллидов определенного размера (0,5—1,0 мкм) при каждой из исследованных температур и представить его в виде зависимости (рис.2).

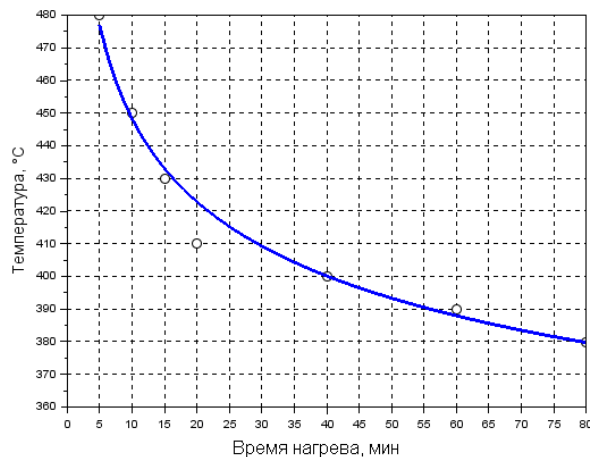


Рис. 2. Температурно-временная зависимость появления интерметаллидов в системе Ni-Al

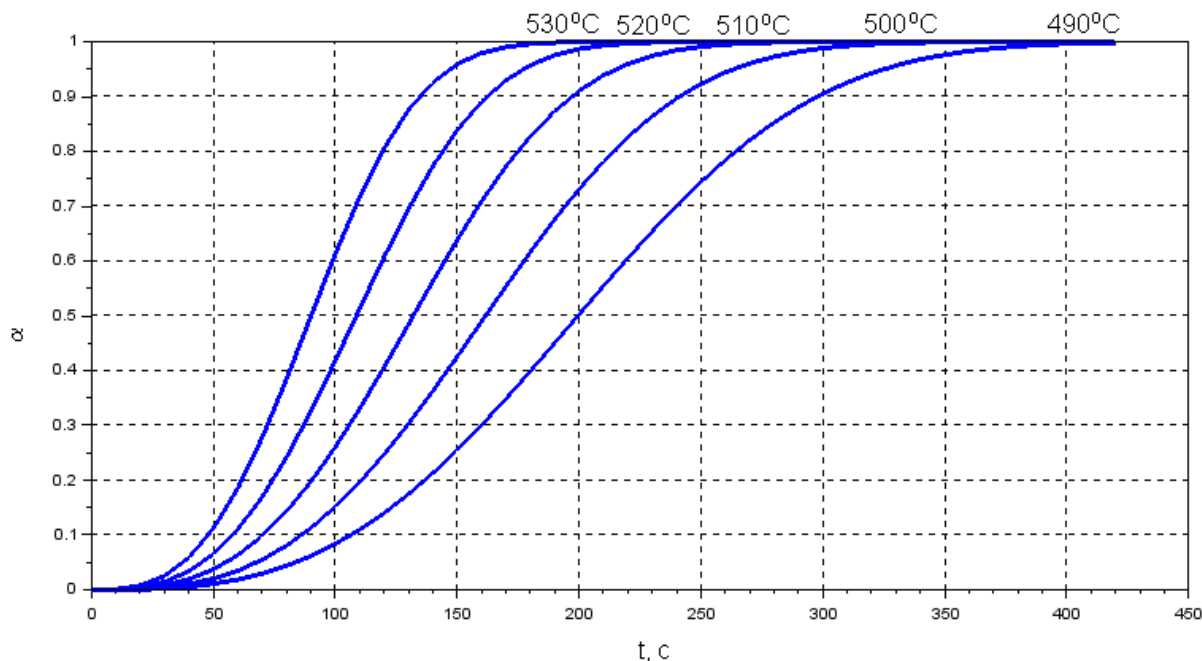


Рис.3. Зависимость глубины превращения (α) от температуры и времени синтеза интерметаллидной системы Ni-Al

Аналитически указанная зависимость может быть представлена уравнением:

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

Энергия активации образования первых интерметаллидных кристаллов по экспериментальным результатам равна 43 кДж.

Для определения глубины превращения (α) использовали модель Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова (ДМАК), позволяющие оценить кинетику формирования новых фаз и структурных составляющих.

Данная модель предполагает, что появление новой фазы происходит равномерно по всему объему, скорость появления новой фазы не зависит от ее уже имеющегося количества [10, 11]. Уравнение записывается в виде:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-Kt^n),$$

где K — определяется скоростью роста фазы в объеме и зависит от температуры и свойств конкретного вещества, n — параметр определяемый характером роста кристаллитов. Различные значения n соответствуют разным условиям образования и роста зародышей. Если ядра предварительно сформированы и, следовательно,

все они присутствуют с самого начала, преобразование происходит только из-за 3-мерного роста ядер, то  $n$  имеет значение 3.

Параметр скорости роста кристаллитов  $K$  можно представить в виде

$$K(T) \sim \exp(-E_a / RT),$$

т.к. процесс кристаллизации является термоактивационным.

Для численного решения тепловой задачи синтеза алюминидов никеля в условиях СВС в кинетическую модель Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова были интегрированы следующие исходные данные:  $E_a = 42917$  Дж/моль,  $T = [530;-10:490]$ ,  $k = 1,0 \cdot 10^{-4}$ .

Графическая интерпретация полученных результатов расчета представлена на рис. 3.

На рис. 3 приведены временные зависимости температуры и глубины химического превращения в процессе высокотемпературного синтеза интерметаллидной системы Ni-Al. Видно, что с уменьшением температуры изотермической выдержки происходит снижение скорости роста температуры и глубины превращения. Варьирование температуры синтеза, а значит, и скорости под пределом воспламенения, позволяет найти величину, при которой за установленное время синтеза достигается нужная степень химического превращения. Так при температуре под предельного воспламенения 530 °C полная глубина химического превращения достигается за 220 с, снижение температуры до величины 490 °C приводит к увеличению времени синтеза ~ в 2 раза.

#### Выводы

На основе экспериментальных методов исследования кинетики взаимодействия интерметаллидных сплавов в условиях СВС получены аналитические уравнения температурно-временных зависимостей образования интерметаллидов в системе Ni-Al и их энергии активации. Установлено, что для реакции взаимодействия никеля и алюминия с образованием первых кристаллов интерметаллидов энергия активации составляет 43 кДж. Расчет глубины химического превращения по модели Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова показал, что при температуре под предельного воспламенения 530 °C полная глубина химического превращения достигается за 220 с, снижение температуры до величины 490 °C приводит к увеличению времени синтеза ~ в 2 раза.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособ. / 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.
- Sereda B. The Retrieving of Heat-resistant Alloys on Intermetallic Base for Details of Gas Turbine Engine Hot Track in SHS Conditions / B. Sereda, A. Zherebtsov, I. Kruglyak [and etc.] // Materials Science and Technology. – 2010. – Vol.3. – P. 2097–2102.
- Серeda, Б.П. Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физикохимические свойства скелетных никелевых катализаторов / Б.П. Серeda, Г.Б. Кожемякин, К.В. Савела [и др.] // Metallurgy. – 2009. – № 20. – С. 112–117.
- Термодинамічний аналіз протікання СВС-реакцій у системі «Нікель-Алюміній» / Ю.О. Белоконь, О.В. Харченко, К.В. Белоконь, С.В. Башлій // Metallurgy. – № 1 (35). – 2016. – С. 43–47.
- Cheylytko, A. The influence of synthesis of the initial mixture and blowing agents on the formation of a porous structure / A. Cheylytko // Eastern European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – 5/8. – P. 35–38.
- The influence of deformation process at titan aluminides retrieving by SHS-compaction technologies / B. Sereda, I. Kruglyak, A. Zherebtsov, Y. Belokon // Metallurgical and Mining Industry. – 2011. – № 7. – P. 59–62.
- The Researching and Modeling of Physical-Chemical Properties of Ni-base Alloys in SHS Conditions / B. Sereda, Y. Belokon', A. Zherebtsov, D. Sereda // Materials Science and Technology. – 2012. – Vol.1. – P. 494–498.
- Sereda B. The processes research of structurization of titan aluminides received by SHS / B. Sereda, A. Zherebtsov, Y. Belokon // Materials Science and Technology. – 2009. – Vol.3. – P. 2069–2073.
- Application of activation of substrate by aluminium and copper for increase of adhesive durability of sheetings received in self-propagating high-temperature synthesis conditions / B. Sereda, S. Sheyko, I. Kruglyak, Y. Belokon' // 10th International Conference on the Science and Technology of Adhesion and Adhesives. – Oxford, UK. – 2008. – P. 437–439.
- Maps of Fe-Al phases formation kinetics parameters during isothermal sintering / E. Pochee, S. Jozwiak, K. Karczewski, Z. Bojar // Thermochemica Acta. – 2012. – № 545. – P. 14–19.
- Wang, X. Determination of the kinetics of TiAl<sub>3</sub> formation from fine Ti and Al particles using differential scanning calorimetry / X. Wang, H. Y. Sohn, M. E. Schlesinger // Materials Science and Engineering. – 1994. – № A 186. – P. 151–155.

пост. 15.12.2017