

УДК 544.3:669.71

Ю.О. Белоконь, докторант, к.т.н., доцент

О.В. Харченко, доц., к.т.н.

К.В. Белоконь, доц., к.т.н.

С.В. Башлій, доц., к.т.н.

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОТІКАННЯ СВС-РЕАКЦІЙ У СИСТЕМІ «НІКЕЛЬ-АЛЮМІНІЙ»

Запорізька державна інженерна академія

Стаття присвячена термодинамічному аналізу реакцій, які можливі у процесі одержання інтерметалідних нікель-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС). Як показав термодинамічний аналіз, для системи «нікель-алюміній» адіабатична температура горіння дорівнює температурі плавлення кінцевого продукту – інтерметалідного сполучення, що є достатньою умовою для протікання СВС-реакції у звичайних умовах. Також, на підставі термодинамічного аналізу, встановлено послідовність протікання СВС-реакцій, які ведуть до утворення β -NiAl сплавів, що сприяє з'ясуванню механізму процесу.

Ключеві слова: термодинамічний аналіз, інтерметаліди, СВС-реакція, нікель-алюмінієвий сплав

Статья посвящена термодинамическому анализу реакций, которые возможны в процессе получения интерметаллидных никель-алюминиевых сплавов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Как показал термодинамический анализ, для системы «никель-алюминий» адиабатическая температура горения равна температуре плавления конечного продукта – интерметаллидного соединения, что является достаточным условием для протекания СВС-реакции в обычных условиях. Также, на основании термодинамического анализа, установлена последовательность протекания СВС-реакций, ведущих к образованию β -NiAl сплавов, что способствует выяснению механизма процесса.

Ключевые слова: термодинамический анализ, интерметаллиды, СВС-реакция, никель-алюминиевый сплав

The article is devoted to the thermodynamic analysis of the reactions that are possible at the preparation of intermetallic nickel-aluminum alloys in conditions of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Thermodynamic analysis showed that for nickel-aluminum system adiabatic combustion temperature is equal temperature melting for the final product - the intermetallic compound, which is a sufficient condition for the occurrence of SHS-reaction at normal conditions. Also, on base of thermodynamic analysis, the established sequence of SHS-reactions leading to the formation of β -NiAl alloys, which contributes to the elucidation of the mechanism of the process.

Keywords: thermodynamic analysis, intermetallic compounds, SHS-reaction, nickel-aluminum alloy

Вступ. Під час оцінки можливостей одержання різних неорганічних сполучень, зокрема інтерметалідів, методом саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС), дедалі більшого значення набуває термодинамічний аналіз, насамперед визначення максимальних адіабатичних температур процесу та термодинамічних властивостей [1].

Аналіз досягнень. Опубліковано значну кількість даних щодо термодинамічного аналізу реакцій утворення карбідів, силіцидів, боридів та інших сполучень [2-4]. Проте бракує таких відомостей для інтерметалідів. Це обумовлено відсутністю у довідковій літературі даних про їх термодинамічні властивості, зокрема, теплоємність та ентропію. В той же час відомі різні емпіричні та напівемпіричні методи оцінки пере-

рахованих величин [5, 6]. Тому безперечний інтерес представляє виконання термодинамічного аналізу реакцій утворення інтерметалідів з використанням таких методів, що дозволяють з достатньою мірою оцінювати невідомі величини.

Постановка завдання. Дана робота присвячена термодинамічному аналізу реакцій, які можливі під час одержання інтерметалідних нікель-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, розглядаючи цю процедуру як метод, котрий дозволяє оцінити найбільш вірогідні хімічні перетворення, що сприяє з'ясуванню механізму протікання й утворення інтерметалідних сплавів.

Головна частина досліджень. На фазовій діаграмі бінарної металевої системи «нікель-алюміній» має місце існування п'яти хімічних сполучень між цими елементами

(рис. 1): $NiAl_3$ (ϵ -фаза), Ni_2Al_3 (δ -фаза), $NiAl$ (β -фаза), Ni_5Al_3 і Ni_3Al (γ' -фаза).

З алюмінідів нікелю найбільший інтерес представляє фаза β - $NiAl$. Зазначена фаза володіє кращим поєднанням жаростійкості та механічних властивостей, а також характеризується значною областю гомогенності, що дозволяє в широких межах варіювати склад інтерметалідного сплаву та може бути вибраною як основа для нікель-алюмінієвих сплавів.

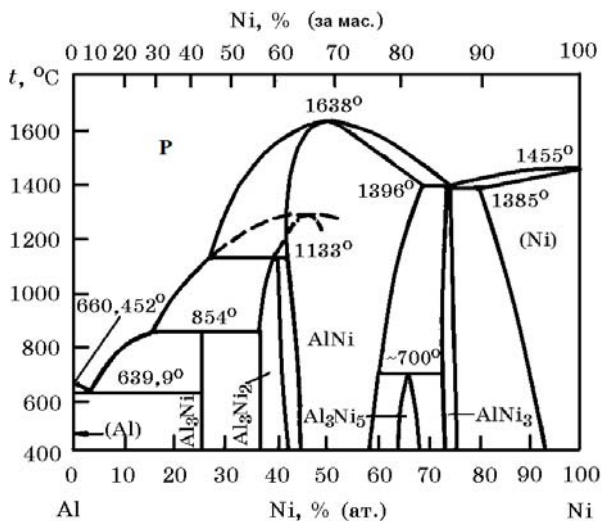


Рисунок 1 – Діаграма стану системи «нікель-алюміній»

Для з'ясування механізму утворення нікель-алюмінієвих сплавів за умов СВС слід розрахувати адіабатичну температуру реакцій утворення інтерметалідних їх термодинамічні властивості. Температури СВС-процесів, зазвичай, розраховують у припущенні адіабатичності, тобто відсутності теплових втрат із зони реакції, для випадку повного перетворення реагентів на кінцеві продукти. При цьому повинна виконуватися рівність ентальпії вихідних речовин за початкової температури T_0 та кінцевих продуктів за T_{ad} [7]:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_0)]_i = \Delta H = Q_x, \quad (1)$$

де T_{ad} , T_0 – адіабатична та початкова температура реакцій, відповідно; Q_x – тепловий ефект реакції. Дані підсумовуються щодо всіх продуктів реакції.

Якщо утворюється один продукт, рівняння (1) приймає вигляд [7]:

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(T) dT = Q - \mu \cdot L, \quad (2)$$

де $C_p(T)$ – теплоємність; Q , L – теплота утворення та теплота плавлення продукту, відповідно; μ – доля високотемпературної (рідкої) фази у продукті синтезу:

$$\mu = \begin{cases} 0 & \text{за } T_{ad} < T_{nl} \\ 1 & \text{за } T_{ad} > T_{nl} \end{cases}. \quad (3)$$

Якщо $T_{ad} = T_{nl}$, то $0 < \mu < 1$. Частку високотемпературної фази для випадку $T_{ad} = T_{nl}$ можна визначити за формулою [1]:

$$\mu = \frac{Q - \bar{c} \cdot (T_{nl} - T_0)}{L}, \quad (4)$$

де \bar{c} – теплоємність продуктів реакції, усереднена щодо температурного діапазону $T_0 \dots T_{ad}$.

Таким чином, для розрахунків адіабатичної температури горіння необхідно знати стандартні значення теплоти утворення сполучень ΔH_{298} , температурні залежності їх теплоємності $C_p(T)$, а також теплоту плавлення L .

Найбільші складнощі під час термодинамічного аналізу виникають у зв'язку з невивченістю температурних залежностей теплоємності сполучень, що утворюються. Теплоту утворення значної кількості цих сполучень наведено у довідковій літературі [8,9]. Для отримання рівнянь щодо визначення теплоємності, тобто коефіцієнтів рівняння $C_p(T) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3} T + a_2 \cdot 10^5 T^{-2}$, використовували результати роботи [7], де коефіцієнти рівняння розраховано напівемпіричним методом Ландія. Температури плавлення та поліморфних перетворень визначали з діаграми стану. Відсутні значення ентropії інтерметалідів, що утворюються, розраховували за формулою Істмена [7]:

$$S_{298}^0 = R \cdot (1,5 \ln A_{cp} + \ln V_{cp} - 1,5 \ln T_{nl}) + a, \quad (5)$$

де A_{cp} – молекулярна маса сполучення, що віднесена до атомів у ньому; V_{cp} – середній атомний об'єм; T_{nl} – абсолютна температура плавлення сполучення; a – константа, що дорівнює $a = 52,3$ Дж/(моль·К).

За рівнянням теплоємності та довідковими даним про теплоту утворення виконували розрахунок T_{ad} згідно співвідношенням (2). Спочатку обчислювали тепловий ефект за формулою [7]:

$$\Delta H(T_{nl}) = \int_{T_0}^{T_{nl}} C_p(T) dT \quad (6)$$

та порівнювали його із Q .

За $\Delta H(T_{nl}) > Q$ адиабатична температура T_{ad} була менше ніж температура плавлення продукту T_{nl} та її значення знаходили з рівняння (2).

Таблиця 1 – Адиабатичні температури утворення інтерметалідів *Ni-Al*

Фаза	T_{nl} , К	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	T_{ad} , К
<i>NiAl</i>	1911	- 117,570	21,44	1911
<i>Ni₂Al₃</i>	1405	- 288,696	26,85	1405
<i>NiAl₃</i>	1127	- 150,624	25,83	1127
<i>Ni₃Al</i>	1668	- 152,297	24,85	1566

Термодинамічний аналіз показав, що для більшості інтерметалідних фаз системи «нікель-алюміній» адиабатична температура горіння дорівнює температурі плавлення кінцевого продукту – інтерметалідного сполучення. Ця умова є достатньою для протікання у системі саморозповсюджувального високотемпературного синтезу за звичайних умов.

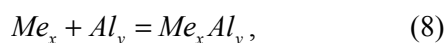
Розрахунки ентальпії утворення енергії Гіббса інтерметалідів у широкому температурному інтервалі виконано з використанням класичного рівняння ізотерми Вант-Гоффа та довідкових даних щодо стандартних величин ентальпії утворення, ентропії, температурних рядів теплоємності, а також температури і теплових ефектів фазових переходів [8-10].

Термодинамічні розрахунки стійкості інтерметалідних сполучень, як і інших хімічних сполучень, засновано на використанні рівнянь Гіббса-Гельмгольца, що характеризують залежність змінювання вільної енергії Гіббса від температури [10]:

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (7)$$

де ΔG_T – вільна енергія Гіббса, кДж/моль; T – температура, К; ΔH_T^0 – ентальпія утворення, кДж/моль; ΔS_T^0 – ентропія, Дж/(моль·К).

У разі протікання в системі *Me-Al* реакції утворення інтерметаліду за рівнянням:



стандартна ентальпія утворення й ентропія даної хімічної реакції розраховується таким чином [10]:

$$\Delta H_{298}^0 = \nu_1 \cdot \sum \Delta H_{298}^0_{\text{прод}} - \nu_2 \cdot \sum \Delta H_{298}^0_{\text{вих}}; \quad (9)$$

Якщо $\Delta H(T_{nl}) < Q$, то $T_{ad} \geq T_{nl}$ і необхідно враховувати плавлення продукту, що утворюється [1].

Результати розрахунків адиабатичної температури горіння інтерметалідних сполучень системи «нікель-алюміній» наведено у табл. 1.

$$\Delta S_{298}^0 = \nu_1 \cdot \sum \Delta S_{298}^0_{\text{прод}} - \nu_2 \cdot \sum \Delta S_{298}^0_{\text{вих}}, \quad (10)$$

де ν_1 , ν_2 – стехіометричні коефіцієнти, відповідно, продуктів реакції та вихідних речовин.

Далі для реакцій утворення сполучення Me_xAl_y за формулою (8) розраховували енергію Гіббса за стандартної температури.

Далі з використанням рівняння Кирхгофа розраховували змінювання ентальпії та ентропії інтерметалідів за необхідного значення температури T [10]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (11)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T}, \quad (12)$$

де ΔC_p – змінювання теплоємності залежно від температури, Дж/(моль·К).

Наступним етапом розраховували змінювання енергії Гіббса (ΔG_T) даного інтерметаліду за температури T [10]:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T. \quad (13)$$

Розрахунки виконували у широкому інтервалі температури. Початковою температурою для розрахунків вибрано стандартну температуру 298 К, а кінцевою – максимальну температуру плавлення інтерметаліду (T_{nl}). Для кожного інтерметалідного сполучення у даному інтервалі температур значення ΔH_T і ΔG_T розраховували з кроком ~ 200 К. Значення термодинамічних функцій визначали також за температури плавлення алюмінію (933 К). Для деяких сполучень розрахунки виконували з використанням про-

грами «TERRA» [11], яка складається з інформаційного фонду, та містить відомості про термодинамічні властивості індивідуальних речовин і комплексу програм, що здійснюють розрахунок параметрів рівноважного стану хімічно реагуючих систем.

Для ряду даних інтерметалідних сполучень у літературних джерелах і програмних продуктах, що використовують, немає початкових даних щодо головних фізико-хімічних величин. Тому для таких сполучень застосовували розглянуті раніше методики наближеного розрахунку термодинамічних характеристик, які адаптовано для інтерметалідів на основі алюмінію.

Результати виконаних розрахунків значень ΔH_T і ΔG_T у інтервалі температур $298...T$ для хімічних сполучень, що утворюються в подвійних системах на основі алюмінію (*Ni-Al*) наведено на рис. 2. Розрахунки ентальпії показали, що в інтервалі температур $298...T_{пл}$, К теплові ефекти розглянутих хімічних реакцій мають значення $\Delta H_T < 0$ і відповідно реакції відбуваються з виділенням теплоти. Аналізуючи залежність вільної енергії Гіббса від температури,

можна зробити висновок про стійкість інтерметалідних сполучень, що утворюються в системі *Al-Ni*. Кожне сполучення системи характеризується від'ємним значенням енергії Гіббса. Оцінка змінювання вільної енергії Гіббса ΔG_T під час утворення різних алюмінідів з алюмінію та нікелю показала, що у всьому температурному діапазоні найменшою енергією із стабільних інтерметалідів володіє фаза $NiAl_3$ (рис. 2). Декілька нижчою є ΔG_T у метастабільній фазі Ni_2Al_3 , але вона може формуватися тільки через декілька проміжних реакцій трансформації, що термодинамічно мало ймовірно.

Таким чином, дослідження термодинамічних властивостей під час одержання інтерметалідних нікель-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, дозволили припустити наступну послідовність реакцій:

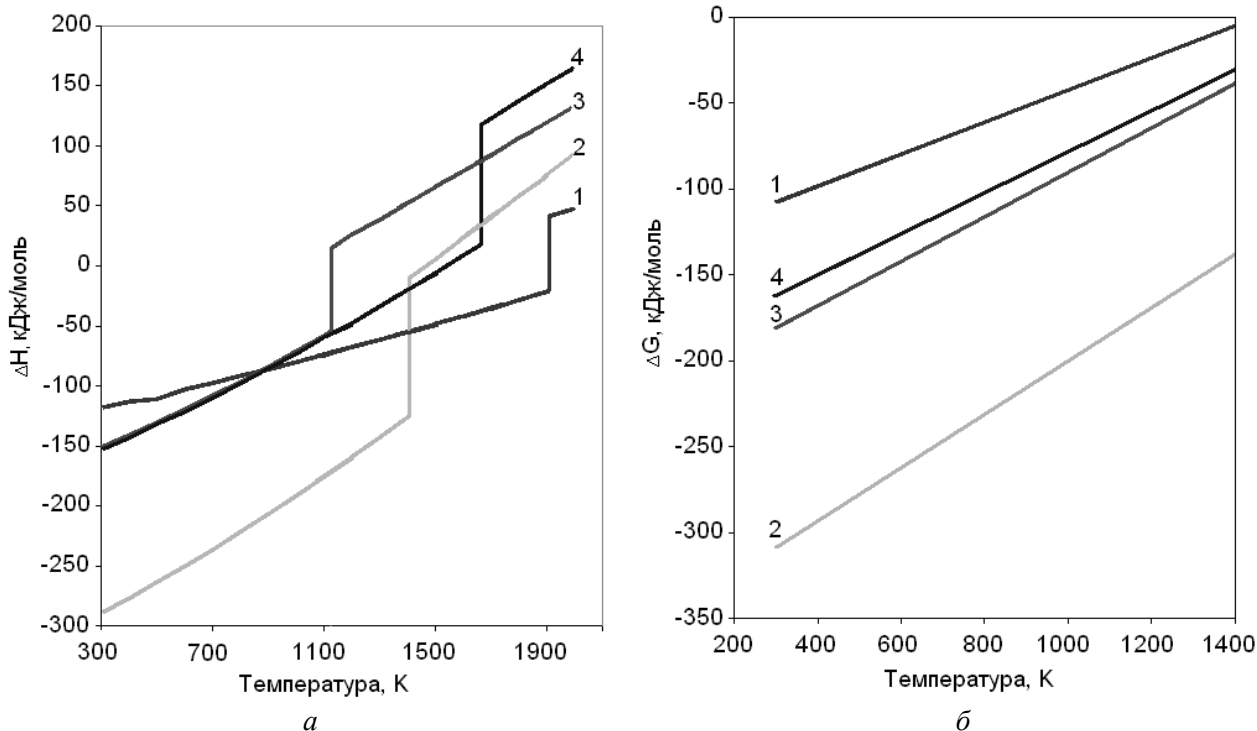
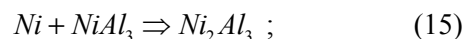
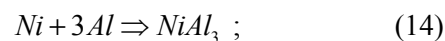


Рисунок 2 – Результати розрахунків термодинамічних властивостей інтерметалідної системи *Ni-Al*:
 а – ентальпії ΔH_T ; б – енергії Гіббса ΔG_T ; 1 – $NiAl$; 2 – Ni_2Al_3 ; 3 – $NiAl_3$; 4 – Ni_3Al

Висновки. Термодинамічний аналіз показав, що для системи *Ni-Al* адіабатична температура горіння дорівнює температурі плавлення кінцевого продукту – інтерметалідного сполучення,

що є достатньою умовою для протікання СВС-реакції за звичайних умов. Також, на підставі термодинамічного аналізу, встановлено послідовність протікання СВС-реакцій, які ведуть до

створення β -NiAl сплавів, що сприяє з'ясуванню механізму процесу їх утворення.

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. – Библиогр.: с. 564-565. – 500 экз. – ISBN 978-5-94275-360-3.
2. **Серета, Б. П.** Термодинамический анализ процесса формирования защитных покрытий на высокоуглеродных материалах, полученных в условиях СВС [Текст] / Б.П. Серета, Ю.А. Белоконов, И.В. Кругляк // Нові матеріали і технології в металургії та машинобуд. – 2008. – №. 2. – С. 21-24. – Библиогр.: с. 24.
3. **Серета, Б.П.** Термодинамічний аналіз реакцій СВС-систем одержання багатоконпонентних силіційованих покриттів в режимі горіння / Б. П. Серета, І. В. Кругляк, Ю. О. Белоконов, Д. О. Кругляк // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2011. – Вип. 19. – С. 67-72. – Библиогр.: с. 71-72.
4. **Серета, Б. П.** Термодинамический анализ реакций при нанесении защитных покрытий на углеродные материалы в условиях СВС [Текст] / Б. П. Серета, А. Н. Онищенко, Д. О. Кругляк и др. / Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 2 (27). – С. 96-101. – Библиогр.: с. 101.
5. **Ландия, Н. А.** Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии [Текст] / Н. А. Ландия. – Тбилиси: изд-во АН. Груз. ССР, 1962. – 222 с. – Библиогр.: с. 192-198. – 1000 экз.
6. **Карапетьянц, М. Х.** Химическая термодинамика [Текст] / М. Х. Карапетьянц. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 584 с. – Библиогр.: с. 522-536. – 20000 экз.
7. **Найбороденко, Ю. С.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез алюминидов. I Термодинамический анализ [Текст] / Ю. С. Найбороденко, Г. В. Лавречук, В. М. Филатов // Порошковая металлургия. – 1982. – № 12. – С. 4-8. – Библиогр.: с. 7-8.
8. **Информационно-справочная система «Термические Константы Веществ»** [Электронная версия]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/tkv/welcome.html>. Выборка: 01.01.2016.
9. **Верятин, У. Д.** Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник [Текст] / У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др.; под ред. А. П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с. – Библиогр.: с. 459-460. – 6800 экз.
10. **Жуховицкий, А. А.** Физическая химия: учеб. для вузов [Текст] / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с. – Библиогр.: с. 681-687. – 14250 экз.
11. **Белов, Г.Б.** Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем [Электронная версия] / Г.Б. Белов, Б. Г. Трусов. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2013. – 96 с. – Библиогр.: с. 95-96. – Режим доступа: <http://ihed.ras.ru/~thermo/MU-Belov-Trusov.pdf>

Стаття надійшла до редакції 18.04.2016 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

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