

УДК 544.3:669.71

Ю.О. Белоконь, докторант, канд. техн. наук

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

Запорізька державна інженерна академія

Представлены результаты термодинамического анализа реакций, возможных при получении интерметаллических титан-алюминиевых сплавов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Как показал термодинамический анализ, адиабатическая температура горения для системы «титан - алюминий» ниже температуры плавления конечного продукта, что является недостаточным условием для протекания СВС-реакции в обычных условиях. Для осуществления реакции синтеза необходим предварительный подогрев системы до температуры 400...600 К. Также установлена последовательность протекания СВС-реакций, ведущих к образованию γ -TiAl, что способствует выяснению механизма процесса.

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

Подано результати термодинамічного аналізу реакцій, що можливі під час одержання інтерметалічних титан-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС). Як показав термодинамічний аналіз, адіабатична температура горіння для системи «титан - алюміній» нижче ніж температура плавлення кінцевого продукту, що є недостатньою умовою для протікання СВС-реакції за звичайних умов. Для здійснення реакції синтезу необхідним є попереднє підігрівання системи до температури 400...600 К. Також встановлена послідовність протікання СВС-реакцій, які ведуть до утворення γ -TiAl сплавів, що сприяє з'ясуванню механізму процесу.

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

The results of thermodynamic analysis for the reactions which are possible at the preparation of intermetallic titanium-aluminum alloys in conditions of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) are presented. Thermodynamic analysis showed that adiabatic combustion temperature for titanium-aluminum system is below the melting point of the final product, which is a insufficient condition for the occurrence of SHS-reaction at normal conditions. To carry out the synthesis reaction there is required coarse heating of system to temperature 400...600 K. it is also established sequence of SHS-reactions leading to the formation of γ -TiAl alloys that contributes to the elucidation of the mechanism of the process.

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

Вступ. Розробка нових матеріалів з покращеними фізико-механічними характеристиками для роботи за екстремальних умов є актуальною для авіаційної галузі. Відомо, що велика увага надається сплавам на інтерметалічній основі системи Ti-Al [1]. Це обумовлено високими показниками ряду властивостей таких сполук. Попри це, недоліки таких сплавів пов'язані зі складністю й особливостями технології їх одержання. Так, процес спікання порошків металів, що мають діаграму стану з інтерметалічними сполуками, відбувається за нестационарних температурних умов, що ускладнює умови дослідження фазоутворення під час реакційного синтезу легкоплавкого та тугоплавкого компонентів. Тому дедалі більшого значення набуває виконання термодинамічного аналізу реакцій утворення титан-алюмінієвих сплавів і насамперед визначення максимальної адіабатичної температури процесу та термодинамічних властивостей.

Аналіз досягнень. Раніше була показана можливість визначення максимальних адіабатичних температур процесу та термодинамічних властивостей інтерметалічних сплавів системи «нікель - алюміній» [2]. Проте бракує таких відомостей для інтерметалічної системи «титан - алюміній» через відсутність у довідковій літературі даних про їх теплоємність та ентропію. В той же час відомо різні емпіричні та напівемпіричні методи оцінки перерахованих величин [3,4]. Тому безперечний інтерес представляє виконання термодинамічного аналізу реакцій утворення інтерметалідів з використанням методів, що дозволяють з достатньою мірою оцінювати невідомі величини.

Постановка завдання. Дана робота присвячена термодинамічному аналізу реакцій, які є можливими під час одержання інтерметалічних титан-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу; розглядаючи таку процедуру як метод, котрий дозволяє оцінити найбільш ймовірні хімічні пе-

ретворення, що сприяє з'ясуванню механізму протікання й утворення інтерметалідних сплавів.

Головна частина досліджень. Особливістю діаграми стану системи «титан - алюміній» (рис. 1) є утворення в ній цілого спектру інтерметалідних сполук: двох інтерметалідних сполук з широкими областями гомогенності (α_2 - Ti_3Al , γ - $TiAl$); двох сполук – з вузькими областями гомогенності ($TiAl_2$, $TiAl_3$) і ряду метастабі-

льних фаз в області складів Ti_5Al_3 , Ti_9Al_{23} і Ti_5Al_{11} . Кінцевою метою під час одержання багатокомпонентних інтерметалідних сплавів, як відзначають багато дослідників, є сполуки Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_2$ і $TiAl_3$. Тому саме такі інтерметалідні фази вибрано об'єктами дослідження. Решту перерахованих фаз не розглядають через їх розкладання під час первинного структуроутворення або зникнення на етапі вторинного структуроутворення.

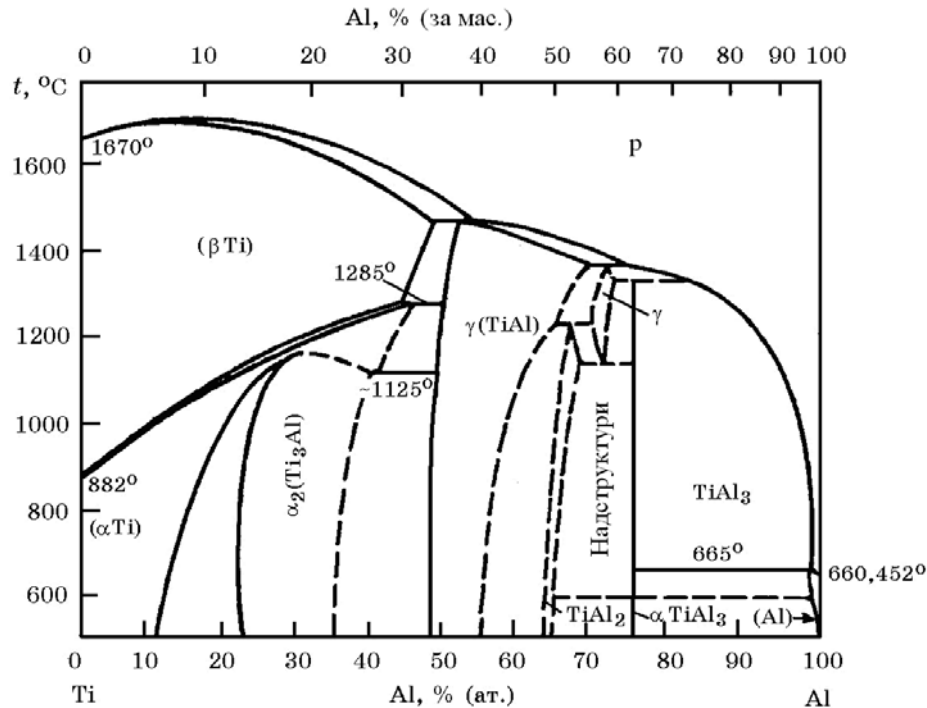


Рисунок 1 – Діаграма стану системи «титан - алюміній»

З алюмінідів титану найбільший інтерес представляє фаза γ - $TiAl$, яка характеризується кращим поєднанням жаростійкості та механічних властивостей, а також значною областю гомогенності, що дозволяє у широких межах варіювати склад інтерметалідного сплаву та може бути вибраною як основа для титан-алюмінієвих сплавів.

Для з'ясування механізму утворення титан-алюмінієвих сплавів за умов СВС слід мати адіабатичну температуру реакцій утворення інтерметалідних сполук їх термодинамічні властивості. Температуру 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 температури T_{ad} [2,5]:

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

де T_{ad} , T_0 – адіабатична та початкова температури реакцій відповідно; Q_x – тепловий ефект реакції. Дані підсумовують для всіх продуктів реакції.

У разі коли утворюється один продукт, рівняння (1) приймає вигляд [5]:

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

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

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

Якщо $T_{ad} = T_{nl}$, то $0 < \mu < 1$. Частку високо-температурної фази у разі $T_{ad} = T_{nl}$ можна визначити за формулою [1,2]:

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

де \bar{c} – теплоємність продуктів реакції, що усереднено у температурному діапазоні $T_0 \dots T_{ad}$.

Таким чином, для розрахунків адіабатичної температури горіння необхідно знати стандартні значення теплоти утворення сполук 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 температурної залежності теплоємності сполук, що утворюються. Теплоту утворення значної кількості таких сполук наведено у довідковій літературі [6,7]. Для одержання рівнянь щодо визначення теплоємності, тобто визначення коефіцієнтів рівняння $C_p(T) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3} T + a_2 \cdot 10^5 T^{-2}$, використовували рівняння Цагарейшвілі та Гвелесіані [8]:

$$a = \frac{a_0}{n} = \left(5,95 - \frac{0,3 C_{p298}^{am} \cdot \theta}{T_{nl}} \right); \quad (5)$$

$$b = \frac{a_1}{n} = \frac{0,34 C_{p298}^{am}}{T_{nl}}; \quad (6)$$

$$c = \frac{a_2}{n} = 0,9 \left(a + b \cdot 298 - C_{p298}^{am} \right) \cdot 10^5, \quad (7)$$

де C_{p298}^{am} – стандартна грам-атомна теплоємність; n – кількість атомів у сполуці; θ – характеристична температура.

Значення характеристичної температури обчислювали за формулою:

$$\theta = 1130 \left(\exp \left(\frac{S_{298}^{am}}{3} \right) - 0,78 \right)^{-0,5}. \quad (8)$$

Температури плавлення та поліморфних перетворень визначали з діаграми стану. Відсутні значення ентропії інтерметалідів, що утворюються, розраховували за формулою Істмена [8]:

$$S_{298}^0 = R \cdot (1,5 \ln A_{cp} + \ln V_{cp} - 1,5 \ln T_{nl}) + a, \quad (9)$$

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

Використовуючи рівняння теплоємності та довідкові дані про теплоту утворення, виконували розрахунки T_{ad} згідно співвідношенням (2). Спочатку обчислювали тепловий ефект за формулою [8]:

$$\Delta H(T_{nl}) = \int_{T_0}^{T_{nl}} C_p(T) dT \quad (10)$$

та порівнювали його із значенням Q .

Коли $\Delta H(T_{nl}) > Q$, адіабатична температура T_{ad} була менше ніж температура плавлення продукту T_{nl} та її значення знаходили з рівняння (2). Якщо $\Delta H(T_{nl}) < Q$, то $T_{ad} \geq T_{nl}$ і необхідно враховувати плавлення продукту, що утворюється [1].

Результати розрахунків адіабатичної температури горіння інтерметалідних сполук системи «титан - алюміній» наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Адіабатичні температури утворення інтерметалідів Ti-Al

Фаза	T_{nl} , К	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	T_{ad} , К
TiAl	1733	- 75,39	23,46	1654
TiAl ₂	1273	- 25,00	26,41	1171
TiAl ₃	1613	- 146,44	22,80	1517
Ti ₃ Al	1313	- 98,32	29,07	1185

Термодинамічний аналіз показав, що для більшості інтерметалідних фаз системи «титан-алюміній» адіабатична температура горіння нижче температури плавлення кінцевого продукту ($T_{ad} < T_{nl}$), що не є достатньою умовою для протікання реакції у системі СВС за звичайних умов ($T_0 = 298$ К). Тому для здійснення реакції

синтезу необхідно є попереднє підігрівання. Для синтезу за режимом горіння у системі «титан - алюміній» достатньо підігріти до температури 400...600 К.

Далі виконували розрахунки термодинамічних властивостей інтерметалідних сполук. Розрахунки ентальпії утворення енергії Гіббса інтерметалідів у широкому температурному ін-

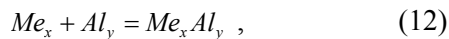
тервалі здійснювали з використанням класичного рівняння ізотерми Вант-Гоффа та довідкових даних щодо стандартних величин ентальпії утворення, ентропії, температурних рядів теплоємності, а також температури і теплових ефектів фазових переходів [6,7,9].

Термодинамічні розрахунки стійкості інтерметалідних сполук, як і інших хімічних сполук, засновано на використанні рівнянь Гіббса-Гельмгольца, що характеризують залежність змінювання вільної енергії Гіббса від температури [9]:

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (11)$$

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 «метал - алюміній» реакції утворення інтерметаліду за рівнянням:



стандартну ентальпію утворення й ентропію даної хімічної реакції розраховують з використанням формул:

$$\Delta H_{298}^0 = \nu_1 \cdot \sum \Delta H_{298 \text{ прод}}^0 - \nu_2 \cdot \sum \Delta H_{298 \text{ вих}}^0; \quad (13)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \nu_1 \cdot \sum \Delta S_{298 \text{ прод}}^0 - \nu_2 \cdot \sum \Delta S_{298 \text{ вих}}^0, \quad (14)$$

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

Далі для реакцій утворення сполуки Me_xAl_y за формулою (11) розраховували енергію Гіббса за стандартної температури.

З використанням рівняння Кирхгофа обчислювали змінювання ентальпії та ентропії інтерметалідів за необхідної температури T :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \, dT; \quad (15)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p \, dT}{T}, \quad (16)$$

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

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

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T. \quad (17)$$

Розрахунки виконували у широкому інтервалі температури. Початковою температурою

для розрахунків вибрано стандартну температуру 298 К, а кінцевою – максимальну температуру плавлення інтерметаліду ($T_{пл}$). Для кожної інтерметалідної сполуки у даному інтервалі температур значення ΔH_T і ΔG_T обчислювали з кроком ~ 200 К. Значення термодинамічних функцій визначали також за температури плавлення алюмінію (933 К). Для деяких сполук розрахунки виконували з використанням програми «TERRA» [10], що складається з інформаційного фонду, та містить відомості про термодинамічні властивості індивідуальних речовин і комплекс програм, які здійснюють розрахунки параметрів рівноважного стану хімічно реагуючих систем.

Для ряду даних інтерметалідних сполук у літературних джерелах і програмних продуктах, що використовують, немає початкових даних щодо головних фізико-хімічних величин. Тому для таких сполук застосовували розглянуті раніше методики наближених розрахунків 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 сполук, що утворюються в подвійних системах на основі алюмінію ($Ti-Al$) наведено на рис. 2. Розрахунки ентальпії показали, що в інтервалі температур 298... $T_{пл}$ 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 сполук, що утворюються в системі «титан - алюміній». Кожна сполука системи характеризується від'ємним значенням енергії Гіббса. Оцінка змінювання вільної енергії Гіббса ΔG_T під час утворення різних алюмінідів з алюмінію та титану показала, що у всьому температурному діапазоні найменшу енергію із стабільних інтерметалідів має фаза $TiAl_3$ (рис. 2). Декілька нижчим може бути значення ΔG_T у метастабільних фазах Ti_5Al_3 , Ti_9Al_{23} і Ti_5Al_{11} , але такі фази можуть формуватися тільки через декілька проміжних реакцій трансформації, що термодинамічно мало ймовірно.

Таким чином, дослідження термодинамічних властивостей під час одержання інтерметалідних титан-алюмінієвих сплавів за умов саморозповсюджувального високотемпературного синтезу, дозволили припустити наступну послідовність утворення інтерметалідних сполук $TiAl_3 \Rightarrow Ti_3Al \Rightarrow TiAl$.

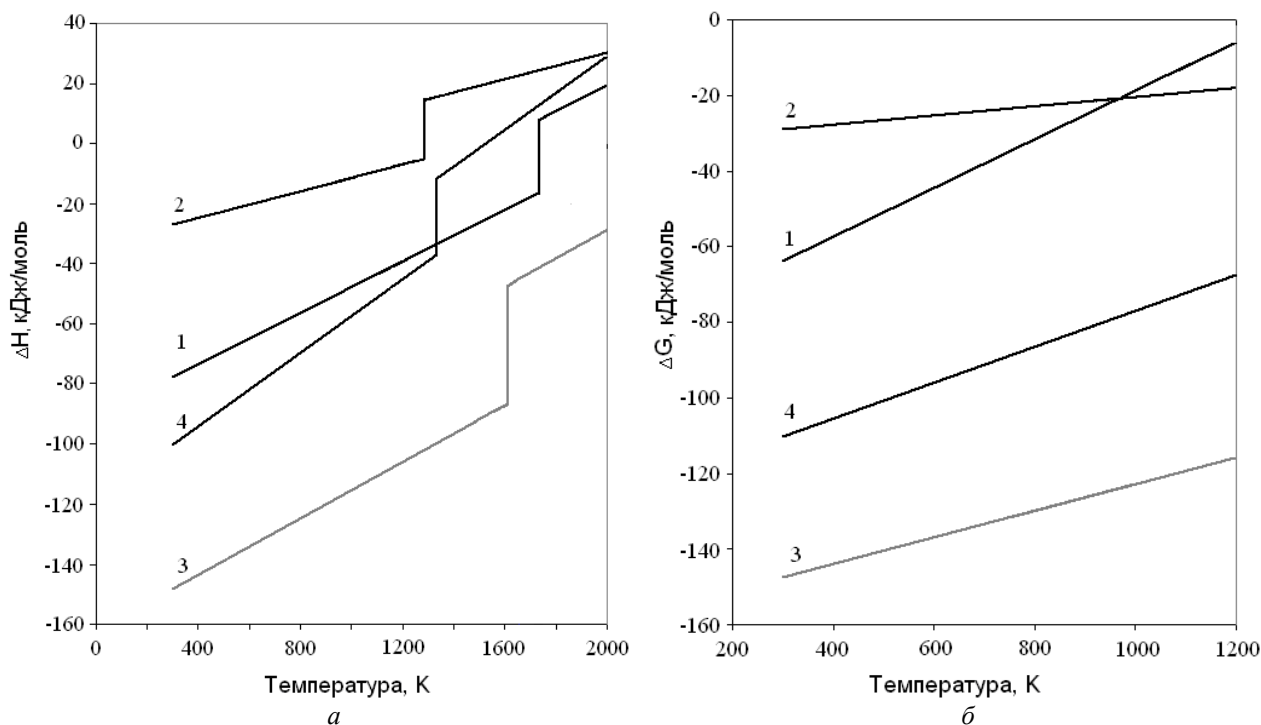


Рисунок 2 – Результати розрахунків термодинамічних властивостей інтерметалідної системи *Ni-Al*:
 а – ентропії ΔH_T ; б – енергії Гіббса ΔG_T ; 1 – *TiAl*; 2 – *TiAl*₂; 3 – *TiAl*₃; 4 – *Ti*₃*Al*

Висновки. Термодинамічним аналізом встановлено, що для системи «титан - алюміній» адиабатична температура горіння має нижче значення ніж температура плавлення кінцевого продукту, що недостатньо для протікання СВС-реакції за звичайних умов і потребує здійснення

попереднього підігрівання системи до температури 400...600 К. На підставі термодинамічного аналізу встановлена послідовність протікання СВС-реакцій, які ведуть до створення γ -*TiAl* сплавів, що сприяє з'ясуванню механізму процесу їх утворення.

Бібліографічний список

1. **Амосов, А. П.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов [Текст] : учеб. пособие / 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. **Белоконь, Ю. О.** Термодинамічний аналіз протікання СВС-реакцій у системі «нікель - алюміній» [Текст] / Ю. О. Белоконь, О. В. Харченко, К. В. Белоконь, С. В. Башлій // *Металургія* : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ, 2016. – Вип. 1 (35). – С. 43-47. – Библиогр.: с. 47.
3. **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.
4. **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.
5. **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.
6. **Информационно-справочная система «Термические Константы Веществ»** [Электронная версия]. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/ru/tkv/welcome.html>. – Выборка: 01.01.2016.
7. **Верятин, У. Д.** Термодинамические свойства неорганических веществ [Текст] : справочник / 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.
8. **Гелашвили, Г. А.** Термодинамический расчет реакций получения интерметаллида Nb_3Al методом совместного восстановления окислов ниобия и алюминия гидридом кальция / Г. А. Гелашвили, Ж. И. Дзnelадзе // *Порошковая металлургия*. – 1979. – № 8. – С. 13-16. – Библиогр.: с. 16.

9. **Жуховицкий, А. А.** Физическая химия [Текст] : учебник / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Metallurgiya, 1987. – 688 с. – Библиогр.: с. 681-687. – 14250 экз.
10. **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>. – Выборка: 09.09.2016.

Стаття надійшла до редакції 26.09.2016 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

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