

УДК 544.3:669.71

Жеманюк Павел Дмитриевич ⁽¹⁾, технический директор, кандидат технических наук
Белоконь Юрий Александрович, ⁽²⁾ доцент, кандидат технических наук
Чейлитко Андрей Александрович ⁽²⁾ докторант, кандидат технических наук
Леховицер Зоя Васильевна ⁽¹⁾ начальник бюро, кандидат технических наук
Жеребцов Александр Анатольевич ⁽²⁾ старший преподаватель

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ γ -TiAl СПЛАВОВ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ

⁽¹⁾ АО «Мотор Сич», г. Запорожье

⁽²⁾ Запорожская государственная инженерная академия

На основе экспериментальных методов исследования кинетики взаимодействия интерметаллидных сплавов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены аналитические уравнения температурно-временных зависимостей образования интерметаллидов в системе $Ti-Al$ и их энергии активации. Установлено, что для реакции взаимодействия титана и алюминия с образованием первых кристаллов интерметаллидов γ - $TiAl$ сплавов энергия активации составляет 78,7 кДж/моль. Также на основании модели Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова получены зависимости, определяющие температуру и время синтеза, при которых достигается требуемая степень химического превращения.

Ключевые слова: γ - $TiAl$ сплавы, энергия активации, интерметаллиды, СВС-реакция, кинетический анализ, модель Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова

Введение. Среди наиболее перспективных методов получения интерметаллидных сплавов на основе алюминидов титана является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). [1]. Одним из вариантов выполнения СВС-процесса является нагрев с заданной скоростью до высокой температуры, при которой начинается объемный саморазогрев системы за счет химической реакции, и СВС проходит в режиме объемного теплового взрыва (теплового самовоспламенения) [2]. Высокотемпературный синтез в режиме теплового самовоспламенения чаще всего используют для систем со сравнительно невысоким экзотермическим эффектом химической реакции взаимодействия реагентов. Для реализации синтеза интерметаллидов в режиме теплового самовоспламенения необходимо повысить его температуру за счет предварительного подогрева шихты. В результате начальная температура шихты становится одним из главных параметров для управления синтезом интерметаллидов в технологии СВС. При оценке возможностей получения различных неорганических соединений, в том числе интерметаллидов, методом СВС большее значение приобретает кинетический анализ, в первую очередь для оценки критических условий проведения процесса. Поэтому возникает задача определения аналитических уравнений температурно-временных зависимостей образования интер-

металлидов в системе $Ti-Al$ и их энергии активации.

В последнее время появилось значительное количество научных работ [3-6], в которых приводятся результаты по высокотемпературному синтезу интерметаллидных сплавов в СВС-условиях. Однако значительное отклонение экспериментальных данных по энергии активации СВС-процесса, полученное различными авторами, делает сопоставление недостаточно убедительным. Последние научные работы позволили существенно продвинуться в решении кинетической задачи. Так, в работах [5,6] на основе термодинамического анализа определены значения и в интервале температуры 298...1400 К для химических соединений, образующихся в двойных системах на основе алюминия ($Ti-Al$). Таким образом, полученные зависимости позволяют оценить эффективную или воображаемую энергию активации реакции образования интерметаллидов.

Цель работы. Целью работы является установление закономерностей кинетических превращений при тепловом самовоспламенении интерметаллидных сплавов γ - $TiAl$.

Методика исследования. Объектом исследования выбраны интерметаллидные сплавы γ - $TiAl$ (табл. 1). Данная система сплавов относится к группе интерметаллидных систем, в которых адиабатическая температура горения ниже температуры плавления образующегося соединения ($T_{nl} < T_{ad}$) [5].

Таблица 1 – Параметры СВС-системы

Реакция $R_1 + R_2 \Rightarrow P$	$T_{nl}(R_1)$, К	$T_{nl}(R_2)$, К	$T_{nl}(P)$, К	$T_{ад}$, К
$Ti + Al \Rightarrow TiAl$	1941	933	1733	1654

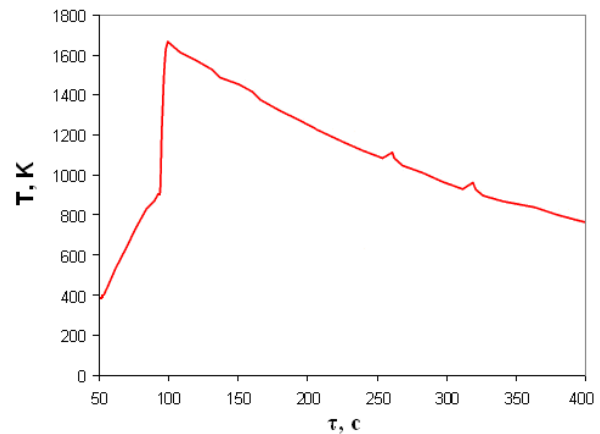
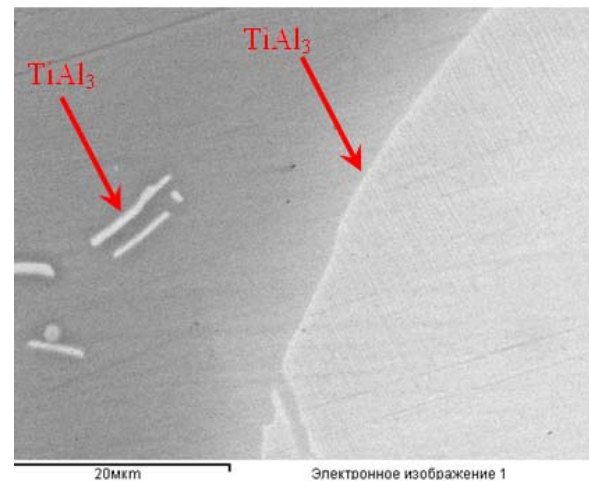
Для получения интерметаллидных сплавов в качестве исходных материалов применяли металлические порошки титана и алюминия дисперсностью ~50 мкм. Перед смешиванием порошки просушивали при температуре 75...120 °С в течение трех часов. Смешивание порошков выполняли в стальных шаровых мельницах в течение двух часов. Соотношение компонентов выбирали из стехиометрических расчетов для получения интерметаллидных фаз γ - $TiAl$. Подготовленную реакционную смесь взвешивали на электронных весах и засыпали в реактор. Для компактирования начальных заготовок использовали гидравлический пресс ПСУ-125. Формировали образцы цилиндрической формы диаметром 25 мм и длиной 30 мм. Режим теплового самовоспламенения наблюдали только для образцов высокой плотности ($\Delta = 0,8...0,55$) [7,8].

Результаты исследований. В отличие от системы $Ni-Al$ с легкоплавкой эвтектикой, рассмотренной в работе [9], в системе $Ti-Al$ интенсивная экзотермическая реакция начинается при температуре плавления алюминия 933 К, когда его значительная часть уже расплавилась (рис. 1). Особенность системы $Ti-Al$ заключается в том, что ниже температуры 1300 К происходит одностороннее растворение жидкого алюминия в твердом титане, а выше этой температуры – растворимость твердого титана в расплаве заметно увеличивается [10]. На этой стадии происходит основное превращение продукта: в расплаве алюминия кристаллизуются зерна новой фазы $TiAl$ и Ti_3Al . С сокращением доли расплава реакция замедляется.

Для исследования процессов взаимодействия титана и алюминия в твердом состоянии образцы отжигали при температурах от 300 до 500 °С через каждые 10 °С с различным временем выдержки (~5 мин), согласно методики работы [11]. В системе $Ti-Al$ наблюдали четкий латентный период, длительность которого уменьшается с повышением температуры.

При исследовании структуры образцов $Ti-Al$, в зависимости от температуры и времени нагрева, зафиксировали момент появления интерметаллидов определенного размера 0,5...1,0 мкм (рис. 2), при каждой из исследованных температур, и

представляли его в виде температурно-временной зависимости.

Рисунок 1 – Характерный ход температурной кривой при тепловом самовоспламенении системы $Ti-Al$ Рисунок 2 – Микроструктура соединения $TiAl$ после образования первых интерметаллидов $TiAl_3$

Выполненные опыты по нагреву образцов соединений и последующие их металлографические исследования показали, что при каждой температуре существует латентный период, в течении которого в зоне контакта интерметаллиды не обнаружены. Для системы $Ti-Al$ образование интерметаллидов начинается при температуре 510 °С только после 80 мин. изотермического отжига. Температурно-временная зависимость появления интерметаллидов в системе $Ti-Al$ предоставлена на рис. 3. Начальная стадия структурообразования алюминидов титана – плавление алюминия, вызвана тепловым импульсом, и его дальнейшим растеканием по каналам капиллярно-пористой среды [12]. Дальнейшая диффузия атомов алюминия в решетку частиц титана приводит к зарождению в диффузионной зоне первых кристаллов интерметаллидных соединения $TiAl_3$. Исследование закономер-

ностей выделения теплоты при тепловом самовоспламенении позволило установить следующую последовательность реакций $TiAl_3 \Rightarrow Ti_3Al \Rightarrow TiAl$. Данная последовательность превращений согласуется с результатами, полученными в работах [12,13].

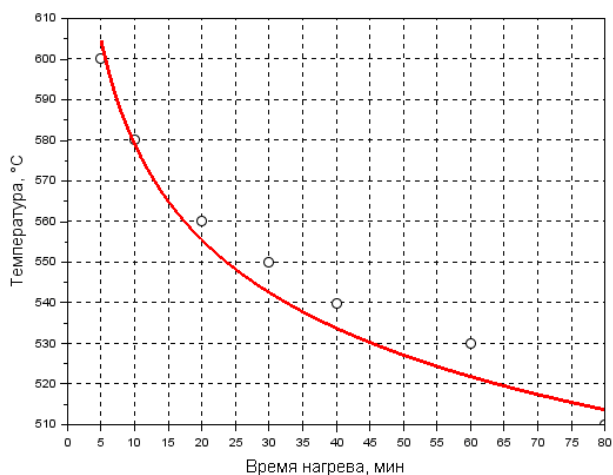


Рисунок 3 – Температурно-временная зависимость появления интерметаллидов в системе $Ti-Al$

Применяя статистические методы обработки экспериментальных результатов, удалось определить температурно-временную зависимость появления интерметаллидов:

$$\tau = 8,0 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{78676}{R \cdot T}\right), \quad (1)$$

которая позволяет определить энергию активации образования первых интерметаллидных кристаллов в системе $Ti-Al$: 78,7 кДж/моль.

Для определения глубины превращения α использовали модель Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова (ДМАК), позволяющую 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 [14,15]. Уравнение записывается в виде:

$$\alpha(T) = 1 - \exp(-K \cdot T^n), \quad (2)$$

где K – коэффициент, который 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, присутствуют с самого начала, то преобразование происходит только из-за трехмерного роста ядер, то есть $n = 3$.

Параметр скорости роста кристаллитов K можно представить в виде

$$K(T) = \exp(-E_a/R \cdot T), \quad (3)$$

так как процесс кристаллизации является термоактивационным.

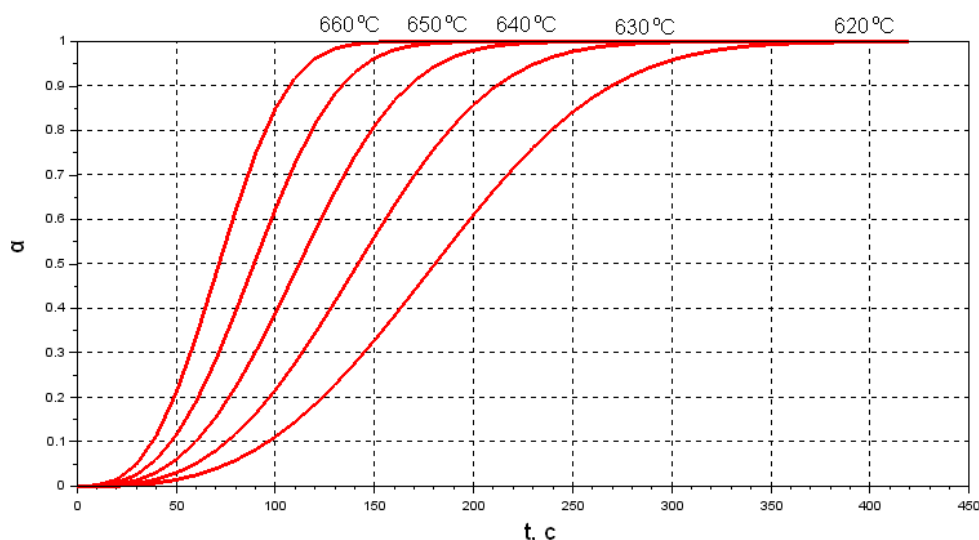


Рисунок 4 – Зависимость глубины превращения (α) от температуры и времени синтеза интерметаллидной системы $Ti-Al$

Для численного решения тепловой задачи синтеза алюминидов титана в условиях СВС в кинетическую модель Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова были интегрированы следующие

исходные данные: $E_a = 78676$ Дж/моль, $T = [660:-10:620$ °C], $k = 8,0 \cdot 10^{-7}$.

На рис. 4 приведены временные зависимости температуры и глубины химического пре-

вращения в процессе высокотемпературного синтеза интерметаллидной системы $Ti-Al$. Установлено, что с уменьшением температуры изотермической выдержки происходит снижение скорости роста температуры и глубины превращения. Варьирование температуры синтеза, а значит, и скорости начала воспламенения, позволяет найти величину, при которой за установленное время синтеза достигается требуемая степень химического превращения. Так, при температуре начала воспламенения $660\text{ }^\circ\text{C}$ полная глубина химического превращения достигается

за 150 с, снижение температуры до величины $620\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению времени синтеза \sim в 2,5 раза.

Выводы. На основе экспериментальных методов исследования кинетики взаимодействия титана и алюминия с образованием первых кристаллов интерметаллидов в $\gamma-TiAl$ сплаве в условиях СВС получены аналитические уравнения температурно-временных зависимостей образования интерметаллидов в системе $Ti-Al$ и их энергии активации.

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.** Обробка металів тиском при нестационарних температурних умов : монографія [Текст] / Б. П. Серета, І. В. Кругляк, О. А. Жеребцов, Ю. О. Белоконь. – Запоріжжя : ЗДІА, 2009. – 252 с. – ISBN 978-966-8462-15-3.
3. **Sereda, B.** The Influence of Deformation Process at Titan Aluminides Retrieving by SHS-compaction Technologies [Text] / B. Sereda, I. Kruglyak, A. Zherebtsov, Y. Belokon' // Metallurgical and Mining Industry. – 2011. – No. 7. – P. 59-63.
4. **Белоконь, Ю. О.** Теоретичне та експериментальне визначення енергії активації утворення інтерметалідів у системах нікель-алюміній та титан-алюміній [Текст] / Ю. О. Белоконь, Й. К. Огинський, К. В. Белоконь, О. А. Жеребцов // *Металургія : Наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2017. – Вип. 1(37). – С. 81-85.
5. **Белоконь, Ю. О.** Термодинамічний аналіз протікання СВС-реакцій у системі «Титан-Алюміній» [Текст] / Ю. О. Белоконь // *Металургія : Наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2016. – Вип. 2 (36). – С. 66-71.
6. **Белоконь, Ю. А.** Исследование условий взаимодействия интерметаллидных систем при нестационарных температурных процессах [Текст] / Ю. А. Белоконь, А. А. Жеребцов, К. В. Белоконь, А. А. Чейлитко // *Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия «Стародубовские чтения».* – 2017. – № 95. – С. 35-39.
7. **Чейлитко, А. О.** Формування теплофізичних властивостей елементів конструкцій теплового захисту шляхом створення прогнозованих пористих структур : монографія [Текст] / А. О. Чейлитко. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2017. – 318 с. – ISBN 978-617-7120-11-6.
8. **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. – No. 5/8. – Pp. 35-38.
9. **Sereda, B.** The Researching and Modeling of Physical-Chemical Properties of Ni-base Alloys in SHS Conditions [Text] / B. Sereda, Y. Belokon', A. Zherebtsov, D. Sereda // *Materials Science and Technology.* – Pittsburg : MS&T, 2012. – Pp. 494-498.
10. **Belokon', K.** The usage of heat explosion to synthesize intermetallic compounds and alloys [Text] / K. Belokon', Y. Belokon' // *Processing, Properties, and Design of Advanced Ceramics and Composites II: Ceramic Transactions.* – 2017. – Vol. 261. – Pp. 109-115. – doi: 10.1002/9781119423829.ch9.
11. **Лариков, Л. Н.** Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке [Текст] / Л. Н. Лариков, В. Р. Рябов, В. М. Фальченко. – М. : Машиностроение, 1975. – 192 с.
12. **Sereda, B.** The Processes Research of Structurization of Titan Aluminides Received by SHS [Text] / B. Sereda, I. Kruglyak, A. Zherebtsov, Y. Belokon' // *Material Science & Technology.* – Pittsburg, USA. – 2009. – Pp. 2069-2073.
13. **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.* – Houston: MS&T, 2010. – Vol. 3. – Pp. 2097-2102.
14. **Pochee, E.** Maps of Fe-Al phases formation kinetics parameters during isothermal sintering / E. Pochee, S. Jozwiak, K. Karczewski, Z. Bojar // *Thermochemica Acta.* – 2012. – No. 545. – Pp. 14-19.
15. **Wang, X.** Determination of the kinetics of $TiAl_3$ formation from fine Ti and Al particles using differential scanning calorimetry / X. Wang, H. Y. Sohn, M. E. Schlesinger // *Materials Science and Engineering.* – 1994. – No. A 186. – Pp. 151-155.

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

ЖЕМАНИЮК Павло Дмитрович, кандидат технічних наук, технічний директор АТ «Мотор Січ» (Запоріжжя, Україна). E-mail: tb.ugmet@motorsich.com

БЄЛОКОНЬ Юрій Олександрович, кандидат технічних наук, доцент кафедри обробки металів тиском Запорізької державної інженерної академії (Запоріжжя, Україна). E-mail: belokon.zp@gmail.com

ЧЕЙЛИТКО Андрій Олександрович, кандидат технічних наук, докторант кафедри теплоенергетики та гідроенергетики Запорізької державної інженерної академії (Запоріжжя, Україна). E-mail: chejlitko@yandex.ua

ЛЕХОВИЦЕР Зоя Василівна, кандидат технічних наук, начальник бюро управління головного металурга АТ «Мотор Січ» (Запоріжжя, Україна). E-mail: tb.ugmet@motorsich.com

ЖЕРЕБЦОВ Олександр Анатолійович, старший викладач кафедри природничих наук Запорізької державної інженерної академії, (Запоріжжя, Україна). E-mail: aazherbtsov@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ УТВОРЕННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ γ -TiAl СПЛАВІВ ЗА НЕСТАЦІОНАРНИХ ТЕМПЕРАТУРНИХ УМОВ

На основі експериментальних методів дослідження кінетики взаємодії інтерметаллідних сплавів за умов високотемпературного синтезу отримано аналітичні рівняння температурно-часових залежностей утворення інтерметаллідів у системі Ti-Al та їх енергії активації. Встановлено, що для реакції взаємодії титану й алюмінію з утворенням перших кристалів інтерметаллідів γ -TiAl сплавів енергія активації становить 78,7 кДж/моль. Також на підставі моделі Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова отримано залежності, що визначають температуру та час синтезу, за якими досягається потрібний ступінь хімічного перетворення.

Ключеві слова: γ -TiAl сплави, енергія активації, інтерметаліди, СВС-реакція, кінетичний аналіз, модель Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова

Zhemanyuk Paul, Candidate of Technical Sciences, Technical Director, AJ «Motor Sich» (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: tb.ugmet@motorsich.com

Belokon' Yuriy, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Metal Forming, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: belokon.zp@gmail.com

Chejlytko Andriy, Candidate of Technical Sciences, Doctoral Candidate Department of Heat Power Engineering and Hydroenergy, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: chejlitko@yandex.ua

Lechovitser Zoya, Candidate of Technical Sciences, Head of the Bureau of the Chief Metallurgy, AJ «Motor Sich»(Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: tb.ugmet@motorsich.com

Zherebtsov Olexander, Lecturer of the Department of Natural Sciences, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: aazherbtsov@gmail.com

THE STUDY OF THE KINETICS DEVELOPMENT OF INTERMETALLIC γ -TiAl ALLOYS ON NON-STRESSING TEMPERATURE CONDITIONS

Analytic equations of the temperature-time dependences of the formation intermetallides in the Ti-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 titanium and aluminum with the formation of the first crystals of intermetallides γ -TiAl alloys, the activation energy is 78,7 kJ/ mole. 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.

Keywords: γ -TiAl alloys, activation energy, intermetallic compound, SHS-reaction, kinetic analysis, model of Johnson-Mel-Avrami-Kolmogorov

Стаття надійшла до редакції 14.03.2018 р.
Рецензент, проф. Ю.Ф. Терновий

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