

УДК 66.097:54-19

Белоконь Юрій Олександрович, доцент, кандидат технічних наук

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІДІВ НІКЕЛЮ

Запорізька державна інженерна академія

У роботі на основі експериментальних методів дослідження кінетики взаємодії інтерметалідних сплавів за умов високотемпературного синтезу отримано аналітичні рівняння температурно-часових залежностей створення інтерметалідів у системі Ni-Al та їх енергії активації. Встановлено, що для реакції взаємодії нікелю та алюмінію з утворенням перших кристалів інтерметалідів енергія активації становить 42,917 кДж/моль. Також на підставі моделі Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова, отримано залежності, що визначають температуру та час синтезу, за яким досягають потрібну міру хімічного перетворення. Результати досліджень можна використовувати під час одержання інтерметалідних каталізаторів.

Ключові слова: саморозповсюджувальний високотемпературний синтез, кінетика, інтерметалід, алюмінід нікелю, енергія активації, каталізатор

Вступ. Традиційні методи одержання інтерметалідних каталізаторів у металургії мають багато недоліків, а саме: значні енергетичні витрати, складність і багатостадійність технологічного циклу, низька продуктивність, недостатня чистота продукту. Метод саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС), що відкрито О.Г. Мержановим і засновано на використанні внутрішньої хімічної енергії вихідних реагентів, є позбавленим більшості зазначених недоліків. Він характеризується низькими енергетичними витратами, коротким часом синтезу, простотою обладнання та можливістю одностадійного перетворення неорганічних матеріалів на кінцеві продукти, чистота яких визначається чистотою вихідних компонентів. Все це сприяє широкому використанню СВС для одержання різних матеріалів, у тому числі й каталітичних систем [1,2]. Проте під час оцінки можливостей одержання різних неорганічних сполук, в тому числі інтерметалідів, методом СВС, практичного значення набуває кінетичний аналіз, в першу чергу, визначення критичних умов здійснення процесу. Тому виникає задача визначення аналітичних рівнянь температурно-часових залежностей утворення інтерметалідів у системі Ni-Al та їх енергії активації.

Аналіз останніх джерел досліджень та публікацій. Серед найбільш перспективних методів одержання інтерметалідних каталізаторів на основі алюмінідів нікелю є метод СВС, що являє собою сильно екзотермічну взаємодію хімічних реагентів у конденсованій фазі, що протікає за режимом горіння [3,4]. Одним з варіантів проведення СВС-процесу є нагрівання із заданою швидкістю до температури, за якої починається об'ємне саморозігрівання системи за рахунок

хімічної реакції, та синтез відбувається в режимі об'ємного теплового вибуху (теплового самозаймання). Теплове самозаймання для синтезу матеріалів використовують у різних варіантах. Найбільш поширеним способом здійснення синтезу в режимі теплового самозаймання є лінійне нагрівання з постійною швидкістю в широкому інтервалі швидкостей: до 2000 К/хв. Таким способом синтезовано найбільшу кількість матеріалів. В першу чергу, це інтерметаліди (в основному алюмініди металів) та композити на їх основі. По-друге, це деякі інші тугоплавкі сполуки (карбіди, силіциди, нітриди, тощо) [5]. Високотемпературний синтез в режимі теплового самозаймання найчастіше використовують для систем з порівняно невисоким екзотермічним ефектом хімічної реакції взаємодії реагентів, зокрема, систем для синтезу інтерметалідів, що показано в роботах [6,7]. Для таких систем характерна невисока адіабатична температура реакції, внаслідок чого процес горіння не може відбуватися за початкової кімнатної температури. Для здійснення синтезу інтерметалідів необхідно підвищити температуру синтезу за рахунок попереднього підігрівання шихти для виконання синтезу в режимі теплового самозаймання. В результаті початкова температура шихти стає одним з головних параметрів, які управляють синтезом інтерметалідів у технології СВС. З урахуванням значної відмінності нового методу від традиційного способу одержання інтерметалідів велике значення представляють дослідження кінетичних процесів утворення продуктів синтезу за нестационарних температурних умов.

Мета роботи. Метою роботи є встановлення закономірностей кінетичних перетворень під час одержання інтерметалідних каталізаторів на основі Ni-Al.

Матеріали та методика досліджень. Об'єктом дослідження обрано інтерметалідну систему *Ni-Al* (табл. 1). Дану систему відносять до групи інтерметалідних систем, де адіабатична температура горіння дорівнює температурі плавлення продукту ($T_{nl} = T_{ad}$) [4].

Таблиця 1 – Параметри СВС-системи

Реакція $R_1 + R_2 \Rightarrow P$	$T_{nl}(R_1)$, К	$T_{nl}(R_2)$, К	$T_{nl}(P)$, К	T_{ad} , К
$Ni + Al \Rightarrow NiAl$	1728	933	1910	1911

Для одержання інтерметалідних каталізаторів як вихідні матеріали застосовували металеві порошки нікелю та алюмінію дисперсністю 50-100 мкм. Перед змішуванням порошки піддавали сушінню за температури 75-120 °С протягом 3 год. Змішування порошоків здійснювали в сталевих кульових млинах протягом 2 год. Співвідношення компонентів вибирали за стехіометричними розрахунками для одержання інтерметалідних фаз *Ni-Al*. Під час виготовлення нікелевого каталізатора найбільш прийнятними є сплави, що містять від 40 до 60 % (мас.) активного металу. Підвищення вмісту нікелю понад 60 % ускладнює розкладання сплаву лугом. Підготовлену реакційну суміш, зважували на електронних вагах і засипали в реактор. Для компактування початкових заготовок використовували гідравлічний прес ПСУ-125. Зразки формували циліндричної форми діам. 25 мм і довжиною 30 мм. Щільність зразка відіграє важливу роль. Режим теплового самозаймання спостерігали тільки для зразків високої щільності: $\Delta = 0,8-0,7$ для системи *Ni-Al* [8,9]. У процесі синтезу металів здійснюють зміщення їх зовнішніх електронних рівнів, з чим пов'язують промотуючий ефект введення додавання (*Al*). Особливу увагу слід звернути на правильне вибирання умов охолодження сплаву. За повільним охолодженням утворюється дрібнокристалічна структура, що сприяє одержанню (після видалення *Al*) каталітично активного металу у високодисперсному стані. Охолоджений каталізатор піддавали дробленню. За рівним співвідношенням *Ni* та *Al* сплав є крихким і легко подрібнюється, з підвищенням вмісту *Ni* сплав стає більш міцним і дробиться важче. Для одержання каталізаторів інтерметалідний сплав дроблять на шматочки розміром 2-3 мм з макропористою губчастою структурою (рис. 1). Далі виконують процес вилюговування в розчині 20-30 % *NaOH* за температури 120 °С, підтримуючи постійним обсяг реагентів.

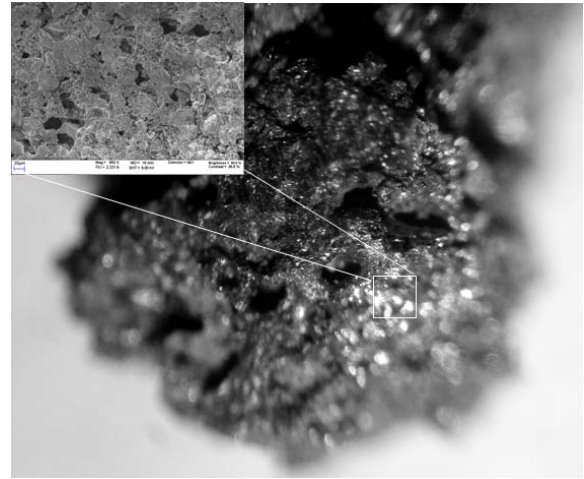


Рисунок 1 – Пориста структура інтерметалідного каталізатора

Результати досліджень та їх обговорення.

Експериментальні дані щодо змінювання температури процесу створення інтерметалідів *NiAl* під час синтезу наведено на рис. 2. Встановлено, що майже 80 с йде процес інертного лінійного нагрівання і тільки по досягненні температури плавлення евтектики 821 К починається швидке зростання температури (стадія теплового самозаймання). Одночасно збільшення температури до максимального значення 1911 К відбувається всього за кілька секунд, потім 4-5 с тримається максимальне значення і починається охолодження.

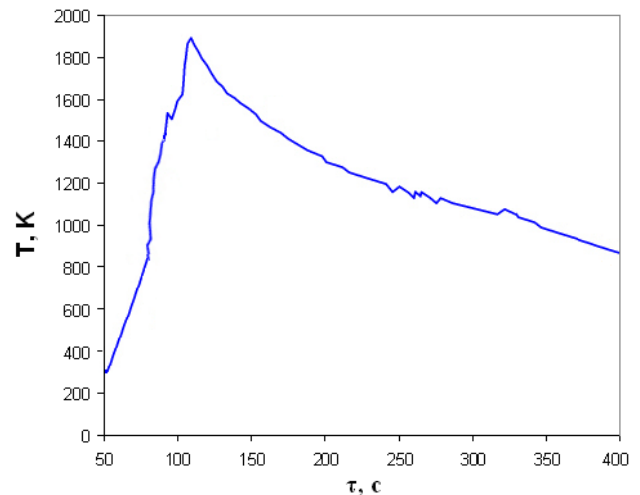


Рисунок 2 – Характерний хід температурної кривої за теплового самозаймання *Ni-Al*

На першій стадії, коли температура зразка нижче точок плавлення обох компонентів (*Ni* і *Al*), відбувається взаємна дифузія твердих реагентів, що призводить до утворення їх евтектики (в силу цього першу стадію можна назвати стадією інертного нагрівання досить умовно, тому що взаємодія реагентів і тут відбувається, але є слабкою, з малим тепловим ефектом порівняно з

надходженням теплоти від зовнішнього джерела, і практично не впливає на хід температурної кривої $T(t)$). По досягненні температури плавлення евтектики створюється її розплав на границі контакту компонентів. Рідка фаза змочує частинки порошку та розтікається за об'ємом зразка. Це призводить до різкої інтенсифікації хімічної взаємодії компонентів і, відповідно, тепловиділення реакції. Температура за рахунок саморозігрівання починає різко зростати, алюміній переходить у рідку фазу. Коли напрацюють достатню кількість розплаву, починається розчинення твердих частинок нікелю з кристалізацією зерен нової фази $NiAl$ в об'ємі розплаву. Дослідження закономірностей тепловиділення за тепловим самозайманням дозволило встановити наступну послідовність термохімічних реакцій: $NiAl_3 \Rightarrow Ni_2Al_3 \Rightarrow NiAl$ [6].

Такі процеси відбуваються з виділенням значної кількості теплоти. На цій стадії різкого підйому температури здійснюється перетворення основної маси реагентів, причому процес йде найбільш інтенсивно після плавлення алюмінію. Із збільшенням кількості твердого продукту $NiAl$ і, відповідно, скороченням частки розплаву реакція загальмовується. Швидкість реакції падає, незважаючи на тривале зростання температури. Нарешті, настає динамічна рівновага між виділенням теплоти процесів дореагування, упорядкування кристалічної структури твердого продукту, кристалізацією залишків розплаву, з одного боку, і втратами теплоти зразка, з іншого боку. Температура зберігається постійною протягом 2-4 с. Коли виділення теплоти перестав компенсувати її втрати, починається охолодження зразка.

Для дослідження процесів взаємодії нікелю та алюмінію в твердому стані зразки відпалювали за температури від ~ 600 до 800 К через кожні десять градусів з різними часом витримки (~ 5 хв) [10]. В системі $Ni-Al$ спостерігали чіткий латентний період, тривалість якого зменшується з підвищенням температури. Дослідивши структуру зразків $Ni-Al$ залежно від температури та часу нагрівання, вдалося зафіксувати момент появи інтерметалідів певного розміру (0,5-1,0 мкм) за кожної з досліджених температур і подати його у вигляді залежності (рис. 3).

Аналітично зазначена залежність може бути представлена рівнянням:

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

Енергія активації утворення перших інтерметалідних кристалів за експериментальними результатами дорівнює 43 кДж/моль.

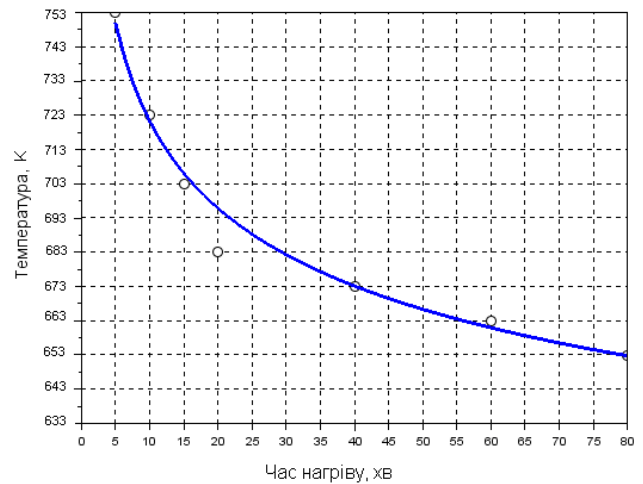


Рисунок 3 – Температурно-часова залежність появи інтерметалідів в системі Ni-Al

Для визначення глибини перетворення α використовували модель Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова (ДМАК), що дозволяє оцінити кінетику формування нових фаз і структурних складових. Така модель передбачає, що поява нової фази відбувається рівномірно за всім об'ємом, швидкість появи нової фази не залежить від її наявності кількості [11]. Рівняння записують у вигляді:

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

де K – коефіцієнт, що визначається швидкістю зростання фази в об'ємі та залежить від температури, а також властивостей конкретного речовини, n – параметр, що визначається характером зростання кристалітів. Різні значення n відповідають різним умовам утворення та зростання зародків. Якщо ядра є попередньо сформованими й, отже, всі вони є присутніми з самого початку, перетворення відбувається тільки через трьохмірне зростання ядер, то n має значення, що дорівнює 3.

Процес кристалізації є термоактиваційним, тому параметр швидкості зростання кристалітів K можна подати у вигляді:

$$K(T) \sim \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right). \quad (3)$$

Для чисельного вирішення теплової задачі синтезу алюмінідів нікелю в умовах СВС до кінетичної моделі Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова було інтегровано наступні вихідні дані, що одержано у роботі [7]: $E_a = 42917$ Дж/моль, $T = [530:-10:490]$, $k = 1,0 \cdot 10^{-4}$. Графічна

інтерпретація одержаних результатів розрахунку представлена на рис. 4.

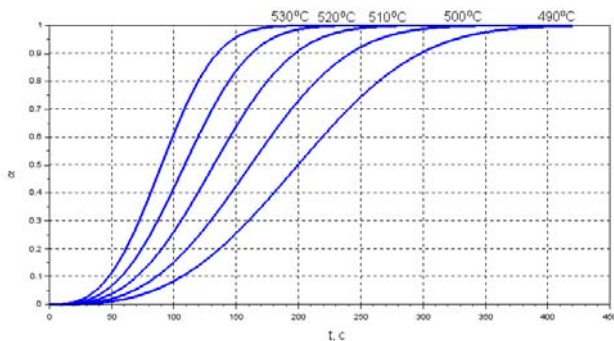


Рисунок 4 – Залежність глибини перетворення α від температури та часу синтезу інтерметалідної системи Ni-Al

На рис. 4 наведено часові залежності температури та глибини хімічного перетворення під час високотемпературного синтезу. Із рис. 4 видно, що під час зменшення температури ізотермічної витримки відбувається зниження швидкості зростання температури та глибини перетворення. Варіювання температури синтезу, а отже, і швидкості під границею теплового займання, дозволяє знайти величину, за якої протягом встановленого часу синтезу досягають по-

трібної міри хімічного перетворення. Так, за температури під граничним показником займання ~ 800 К дає повну глибину хімічного перетворення за 220 с, зниження температури до величини 763 К призводить до збільшення часу перетворення \sim в 2 рази.

Висновки. На основі експериментальних методів дослідження кінетики взаємодії інтерметалідних сплавів в умовах СВС отримані аналітичні рівняння температурно-часових залежностей утворення інтерметалідів в системі Ni-Al та їх енергії активації. Встановлено, що для реакції взаємодії нікелю та алюмінію з утворенням перших кристалів інтерметалідів енергія активації становить 43 кДж/моль. Розрахунок глибини хімічного перетворення за моделлю Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова показав, що при температурі під граничним показником займання 800 К дає повну глибину хімічного перетворення за 220 с, зниження температури до величини 763 К призводить до збільшення часу перетворення \sim в 2 рази. Отриманні результати можуть бути використанні під час одержання інтерметалідних каталізаторів за умови високотемпературного синтезу.

Бібліографічний перелік

1. **Белоконь, Ю. О.** Термохімічне пресування інтерметалідних сплавів: монографія [Текст] / Ю. О. Белоконь. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2018. – 220 с. – ISBN 978-617-7120-15-4.
2. **Белоконь, К. В.** Про підвищення екологічної безпеки газових викидів металургійних підприємств [Текст] / К. В. Белоконь // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – 2011. – Вип. 2 (25). – С. 164-169.
3. **Серета, Б. П.** Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физико-химические свойства скелетных никелевых катализаторов [Текст] / Б. П. Серета, Г. Б. Кожемякин, К. В. Савела и др. // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – 2009. – Вип. 2 (20). – С. 112-117.
4. **Серета, Б. П.** Влияние состава никель-алюминиевого сплава с добавками Co, Mn и Cu на структуру и удельную активность катализатора на их основе [Текст] / Б. П. Серета, Г. Б. Кожемякин, В. Г. Рыжков и др. // Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия : Стародубовские чтения. – 2009. – Вып. 48. – С. 101-104.
5. **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.
6. **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. – 2016. – Вип. 1 (35). – С. 43-47.
7. **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. – 2017. – Вип. 1(37). – С. 81-85.
8. **Cheyliko, A.** The influence of synthesis of the initial mixture and blowing agents on the formation of a porous structure [Text] / A. Cheyliko // EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – No. 5/8. – P. 35-38.
9. **Чейлитко, А. О.** Формування пористих структур інтерметалідних каталізаторів : монографія [Текст] / А. О. Чейлитко, К. В. Белоконь, О. А. Жеребцов, М. А. Носов. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2018. – 208 с. – ISBN 978-617-7120-18-5.

10. **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.
11. **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. – P. 151-155.

Публікація містить результати досліджень, виконаних за підтримки МОНУ в рамках держбюджетної науково-технічної (експериментальної) роботи молодих вчених № 0119U100588.

БЕЛОКОНЬ Юрий Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры обработки металлов давлением, Запорожская государственная инженерная академия (Украина, Запорожье). E-mail: belokon.zp@gmail.com

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ

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/моль. Также в работе, на основании модели Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова, получены зависимости определяющие температуру и время синтеза, при которой достигается нужная степень химического превращения. Результаты исследования могут быть использованы при получении интерметаллидных катализаторов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, кинетика, интерметаллид, алюминид никеля, энергия активации, катализатор

Belokon' Yuriy, candidate of technical sciences, Associate Professor of Department of Metal Forming, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: belokon.zp@gmail.com

TECHNOLOGICAL BASES OF OBTAINING INTERMETALLID CATALYSTS BASED ON NICKEL ALUMINIDS

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/mol. 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. The results of the study can be used to obtain intermetallic catalysts.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, kinetics, intermetallide, nickel aluminide, activation energy, catalyst

Стаття надійшла до редакції 20.02.2019 р.
Рецензент, проф. С.А. Воденніков

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