

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. Францевича

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Петраш Костянтин Миколайович

УДК 621.762.5

ДИСЕРТАЦІЯ

ЗАКОНОМІРНОСТІ КЕРОВАНОГО РЕАКЦІЙНОГО СПІКАННЯ,
ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ЖАРОСТІЙКИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ

Спеціальність 05.16.06 – «Порошкова металургія і композиційні матеріали»
Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ К. М. Петраш
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Солнцев Віктор Петрович**, д.т.н., с.н.с.

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Петраш К. М. Закономірності керованого реакційного спікання, процесів структуроутворення та формування властивостей жаростійких сплавів на основі нікелю. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 «Порошкова металургія та композиційні матеріали (13 Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2019. Спеціалізована Вчена рада Д 26.207.03.

Дисертація присвячена вирішенню важливої науково-технічної задачі встановлення закономірностей реакційного спікання металічних композицій, які містять невзаємодіючі сполуки, та розробці жаростійких дисперсно-зміцнених ніхромів і технології одержання виробів з них.

Вперше, на основі теоретичного аналізу з урахуванням колективних взаємодій в реакційних системах Ni-Al і Ti-Al, ґрунтуючись на уявленні проточного реактора побудовані термодинамічні моделі необоротних процесів, ініційованих контактним плавленням компонентів. Встановлено різного роду термодинамічні траєкторії розвитку процесу взаємодії. Виявлено, що особливо важливу роль в передачі енергії відіграє теплове випромінювання. Це дозволило ефективно застосувати безпосередній термічний аналіз для реагуючих сумішей.

Вивчено експериментальну термодинаміку реагуючих систем (Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti, Ni-Sn, Cu-Ti, Cu-Sn), які є основою промислових сплавів. Показано, що поведінка цих систем характеризується складною немонотонною змінною температури і має режими теплового вибуху та самопоширюваного високотемпературного синтезу. Така термодинамічна поведінка підтверджує синергетичний характер реакційної взаємодії, як і було показано при моделюванні цих процесів. Це стало основою експериментального вивчення закономірностей спікання.

Аналіз кривих усадки та порівняння відносної густини сирих і спечених порошкових заготовок з металевих сумішей показав, що процес реакційного спікання ініціюється разом з появою перитектичної чи евтектичної рідини. Виявлено, що зразки практично усіх досліджених порошкових подвійних систем з відотною густиною понад 80 % дають значний ріст об'єму в процесі спікання. Проте введення певної кількості хімічно інертних домішок локалізує реакційні процеси по всьому об'єму пресовок і не дає змоги дрібним порам збиратися в каверни. Це сприяє сповільненню росту пресовок і, з часом, приводить до значної усадки. Дрібні пори в кожному з малих локальних об'ємів беруть участь у масопереносі і забезпечують ущільнення на пізніх стадіях спікання.

Розроблено із застосуванням реакційного спікання жаростійкі дисперсно-зміцнені сплави на основі ніхрому з вмістом алюмінію до 6 % і оксиду ітрію (Y_2O_3) до 1,5% та відпрацьовано технології отримання виробів з них. Зокрема, режими прокатки товстих заготовок і тонких листів товщиною до 0,1 мм. Розроблено склади припоїв та умови терморекційної пайки для товстих заготовок, що використовуються при виготовленні повітрозабірника гіперзвукового літака. Також відпрацьовано режими пайки та інші технологічні операції для виготовлення теплозахисних панелей гіперзвукових і багаторазових космічних апаратів.

Отримані фізико-механічні та функціональні властивості дисперсно-зміцнених ніхромів забезпечують в сукупності необхідну працездатність багаторазових космічних систем за температур до 1200 °C.

Ключові слова: синергетична модель, термокінетика, реакційне спікання, самопоширюваний високотемпературний синтез, тепловий вибух, інтерметаліди, дисперсно-зміцнені ніхроми, жаростійкість, жароміцність, утомна міцність.

SUMMARY

Petrash K. M. Regularities of controlled reaction sintering, structure formation processes and formation of properties of heat-resistant nickel-based alloys. – The qualification scientific work presented as a manuscript.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.16.06 “Powder metallurgy and composite materials” (13 Mechanical engineering). – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2019. Specialized Academic Council D 26.207.03.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and technical problem of establishing the regularity of the reaction sintering of metal compositions that contain non-interacting compounds, and the development of heat-resisting dispersion-hardened nichrome and the technology of obtaining products of them.

For the first time, thermokinetic models of irreversible processes initiated by contact melting of components based on theoretical analysis taking into account collective interactions in the Ni-Al and Ti-Al reaction systems of and the representation of the flow reactor were constructed.

Different kinds of thermokinetic trajectories of interaction process development were established. It was revealed that thermal radiation plays a particularly important role in the transmission of energy, which made it possible to effectively apply a direct thermal analysis for reacting mixtures.

The experimental thermokinetics of reacting systems (Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti, Ni-Sn, Cu-Ti, Cu-Sn), which are the basis of industrial alloys were studied.

It is shown that the behavior of these systems is characterized by a complex non-monotonic change in temperature and occurs in the regimes of thermal explosion and self-propagating high-temperature synthesis.

Such thermokinetic behavior confirms the synergistic nature of the reaction interaction, as was shown in the simulation of these processes. This became the basis of the experimental study of the regularities of sintering.

The analysis of shrinkage curves and the comparison of the relative density of raw and sintered powder blanks from metal mixtures showed that the reaction sintering process is initiated (along) with the appearance of a peritectic or eutectic fluid.

It has been found that samples of almost all investigated powder double systems with a relative density of more than 80% give a significant increase in volume during the sintering process.

However, the introduction of a certain amount of chemically inert impurities localizes the reaction processes throughout the volume of the presses and prevents small pores from being coagulated into cavities.

This contributes to the slowing of the growth of the raw powder blanks and, eventually, leads to significant shrinkage. Small pores in each small local volume take part in the mass transfer and activate the shrinkage process in the late stages of sintering.

Heat-resistant dispersion-hardened alloys based on nichrome with an aluminum content of up to 6% and yttrium oxide (Y_2O_3) up to 1,5% were developed using reaction sintering, as well as developed technologies for producing products from them, in particular, the modes of rolling thick billets and thin sheets with a thickness of up to 0.1 mm.

Solder compositions and thermo-reaction soldering conditions for thick blanks were developed, which are used in the manufacture of the air intake of a hypersonic aircraft. Soldering regimes and other technological operations for the manufacture of heat-protective panels for hypersonic and reusable spacecraft were also worked out.

The obtained physical-mechanical and functional properties of dispersion-strengthened nichromes provide in aggregate the necessary performance of reusable space systems at the temperatures up to 1200 °C.

Key words: synergetic model, thermokinetics, reacting sintering, self-propagating high-temperature synthesis, thermal explosion, intermetallics, dispersed-strengthened nichroms, heat resistance, refractory, fatigue strength.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Солнцев В.П. Разработка дисперсно-упрочненного порошкового сплава на основе нихрома и технологии изготовления из него макета металлической теплозащитной конструкции [Текст] / В.П. Солнцев, И.А. Гусарова, Г.А. Фролов, Т.А. Солнцева, **К.Н. Петраш**, В.А. Назаренко, А.М. Потапов, А.Ф. Саленко, И.И. Деревянко, Т.А. Манько // Порошковая металлургия, №11/12. – Київ. – 2018. – С. 23-32.

Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження усадки і жаростійкості.

2. **Петраш К.Н.** Роль переноса тепла излучением в высокотемпературных реакционных процессах синтеза интерметаллида NiAl [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.В. Скороход, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Порошковая металлургия №7/8. – Киев. – 2017. – С. 39-46.

Особистий внесок здобувача: введення в модель фактору теплового випромінювання та розробка програмного забезпечення, дослідження термодинаміки.

3. Солнцев В.П. Термокинетика начальной стадии контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.22. – Киев. – 2013. – С. 181-185.

Особистий внесок здобувача: введення в математичну модель функціональної залежності рівноважної концентрації та розробка програмного забезпечення для рішення моделі і аналізу результатів.

4. Солнцев В.П. Коллективные механизмы и влияние температуры инициирования и внешней среды при СВС на термокинетическое поведение реакционной системы [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**,

// Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.23 Киев. – 2014. – С. 155-159.

Особистий внесок здобувача: дослідження, в середовищі розробленого програмного забезпечення та MathCad, впливу різних значень керуючих параметрів на термокінетичну поведінку реакційної системи Ti-Al.

5. Солнцев В.П. Термокинетика реакционных процессов, инициированных контактным плавлением в порошковых металлических смесях на основе никеля с алюминием [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева // Сборник научных трудов «Адгезия расплавов и пайка материалов», вып.47. – Киев. – 2014. – С. 25-34.

Особистий внесок здобувача: експериментально знято термокінетичні криві реакційної взаємодії.

6. Solntsev V. Development of rolling modes for samples made from nichrome powder alloy and their testing at operating temperatures [Текст] / V.Solntsev, G.Frolov, L.Kravchuk, V.Nazarenko, I.Bilan, **K.Petrash**, I.Husarova, F.Potapov // International scientific journal “Machines. Technologies material”. – Sofia. – 2017. – p. 254-257.

Особистий внесок здобувача: проведення технологічних досліджень.

7. **Петраш К.Н.** Термокинетика процессов взаимодействия в системе титан-алюминий вблизи температур скрытого максимума [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, В.В. Скороход // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, вып.17. – Киев. – 2015. – С. 96-102.

Особистий внесок здобувача: введення в математичну модель члену, відповідального за розклад інтерметаліду, та проведення дослідження швидкості виходу процесів в стаціонарний режим.

8. **Петраш К.Н.** Анализ возможных вариантов развития термокинетики процессов взаимодействия в системе титан алюминий при динамическом изменении концентрации растворителя [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, 2016.- вып. 18. – Киев. – 2016. – С. 17-22.

Особистий внесок здобувача: врахування зміни концентрації розчинника та дослідження термодинаміки.

9. Солнцев В.П. Разработка жаропрочного сплава на основе ниобия для тепловой защиты изделий ракетно-космической техники [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Г.А. Фролов, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева, А.М. Потапов, И.А. Гусарова // Вестник двигателестроения, № 2. – Запорожье. – 2016. – С. 198-205.

Особистий внесок здобувача: дослідження жаростійкості ніобієвого сплаву.

10. **Петраш К.Н.** Теоретическое исследование влияния величины константы скорости реакции образования интерметаллидов на термокинетическое поведение реакционной порошковой системы Ti-Al [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.25. – Киев. – 2016. – С. 98-104.

Особистий внесок здобувача: теоретичне дослідження термодинамічної поведінки при синтезі різних інтерметалідів в широкій області значень параметрів.

11. Гусарова І.О. Металеві матеріали для екстремальних умов експлуатації жаростійких конструкцій багаторазових літальних апаратів [Текст] / І.О.Гусарова, О.М.Потапов, В.П.Солнцев, Г.О.Фролов, **К.М.**

Петраш, Т.А.Манько // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», випуск № 58.–Луцьк. – 2017. –С.104-111.

Особистий внесок здобувача: дослідження процесів пресування і спікання композицій та жаростійкості отриманого сплаву.

12. Гусарова И.А. Разработка порошкового сплава на основе нихрома и технологии изготовления жаростойких конструкций возвращаемых аэрокосмических аппаратов [Текст] / И.А. Гусарова, А.М. Потапов, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева, **К.Н. Петраш**, В.А. Назаренко, Г.А. Фролов, Т.А. Манько // Вестник Двигателестроения. – Запорожье. – 2017. – С. 158-163.

Особистий внесок здобувача: проведення термообробки та обробка даних після кожної технологічної операції.

13. **Петраш К.Н.** Моделирование термокинетики синтеза интерметаллидов в реакционной системе Ti-Al при переносе тепла за счет теплопроводности и излучения [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, - вып. 19. – Киев. – 2017. – С. 111-119.

Особистий внесок здобувача: дослідження фактору теплового випромінювання та аналіз термодинамічної поведінки.

14. **Петраш К.Н.** Влияние характера переноса тепла на термокинетические траектории процесов синтеза интерметаллидов NiAl_3 и Ni_3Al [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, - вып. 20. – Киев. – 2018. – С. 110-114.

Особистий внесок здобувача: комп'ютерне дослідження термодинаміки.

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації на конференціях:

15. Солнцев В.П. Моделирование термокинетических процессов инициированных контактным плавлением и растворением твердого

компонента в жидком расплаве в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / В.П. Солнцев, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Матеріали Другої Міжнародної науково-технічної конференції «Обчислювальний інтелект (ОІ-2013)». – Черкаси. – 2013. – С. 424-425.

Особистий внесок здобувача: удосконалення моделі та її рішення засобами MathCad.

16. Солнцев В.П. К моделированию процессов контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / В.П. Солнцев, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ. – 2014. – С. 219.

Особистий внесок здобувача: розробка програмного забезпечення для дослідження і аналізу рішень математичної моделі.

17. Солнцев В.П. Особенности неравновесных процессов при реакционном спекании и их значение в повышении пластичности и других свойств порошковых материалов [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева, **К.Н. Петраш** // Межд. Науч. чтения им. чл.-корр. РАН И.А.Одинга «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва. – 2014. – С. 273-274.

Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження впливу дисперсно-зміцнюючих добавок на процес реакційного спікання.

18. Солнцев В.П. Особенности реакционного спекания композиций, содержащих тугоплавкий инертный компонент [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева // Тр. IV Межд. конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». – Киев. – 2014. – С. 38.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень кінетики спікання.

19. Солнцев В.П. Исследование термокинетики синтеза интерметаллидов на основе методов вычислительного эксперимента [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский //

Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014. – Київ. – 2014. – С. 172-177.

Особистий внесок здобувача: дослідження термокінетики синтеза за допомогою розробленого програмного забезпечення.

20. Солнцев В.П. О синергетическом механизме теплового взрыва при синтезе интерметаллидов [Текст] / В.П. Солнцев, А.М. Шахновский, **К.Н. Петраш**, В.В. Скороход // Труды XXVII международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях». – Саратов. – 2014. – С. 31-32.

Особистий внесок здобувача: дослідження області значень температур ініціювання і зовнішнього середовища, за яких можливий тепловий вибух.

21. **Петраш К.Н.** Компьютерное моделирование особенностей протекания процессов контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / К.Н. Петраш, В.П. Солнцев // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції “Обчислювальний інтелект”. – Черкаси. – 2015. – С. 322-323.

Особистий внесок здобувача: встановлення особливостей протікання процесів контактного плавлення.

22. **Петраш К.Н.** Компьютерное моделирование термокинетического поведения реакционной системы в случае нелинейной аппроксимирующей функции в зависимости от растворения тугоплавкого компонента в расплаве [Текст] / К.Н. Петраш, В.П. Солнцев // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», тези доповідей, Т.1. – Дніпропетровськ. – 2015. – С. 99-100.

Особистий внесок здобувача: дослідження особливостей протікання процесів з урахуванням нелінійної зміни рівноважної концентрації.

23. Солнцев В.П. Термокинетика реакционных процессов, инициированных контактным плавлением в порошковых металлических

смесях на основе меди с титаном при наличии несмачиваемой добавки [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш** // Матеріали V міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах». – Київ. – 2015. – С. 73-76.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів по дослідженню впливу добавки фториду кальцію на процес спікання.

24. Солнцев В.П. Особенности термомеханической обработки дисперсноупрочненных нихромов и их свойства [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, В.А. Назаренко, **К.Н. Петраш**, Н.П. Бродниковский, Ю.Ф. Луговской, Т.А. Солнцева // Международные Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одинг «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва. – 2016. – С. 119.

Особистий внесок здобувача: пресування та спікання зразків для дослідження властивостей ніхрому після термообробки.

25. Solntsev V.P. Current trends in creating a new generation of heat-resistant metal powder materials for thermal protection of reusable space [Текст] / V.P. Solntsev; V.V. Skorokhod; G.A. Frolov; **K.N. Petrash**, T.A. Solntseva; A.M. Potapov; I.A. Gusarova // Advanced composite materials: production, testing, applications | EMRS. – Warsaw. – 2016. – p. 47.

Особистий внесок здобувача: досліджено жаростійкість сплаву протягом 100 циклів при 1200 °C.

26. Солнцев В.П. Теоретические и экспериментальные исследования термокинетики синтеза интерметаллидов [Текст] / В.П. Солнцев, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева, В.В. Скороход // Матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра». – Київ. – 2016. – С. 926-932.

Особистий внесок здобувача: введення в модель стехіометрії інтерметалічних сполук та дослідження термокінетики синтезу.

27. Солнцев В.П. Получение дисперсноупрочненных нихромов и особенности их термомеханической обработки [Текст] / В. П. Солнцев, В.А.

Назаренко, **К.Н. Петраш**, Г.А. Фролов, Т.А. Солнцева, В.С. Воропаев, А.Д. Костенко, И.А. Гусарова, А.М. Потапов // Материалы 6-й международной конференции «Космические технологии: настоящее и будущее». – Днепр. – 2017. – С. 78.

Особистий внесок здобувача: приготування порошкових композицій, пресування їх в заготовки та обробка отриманих результатів.

28. Husarova I. Dispersion reinforced alloys for operation under extreme conditions of high temperature plasma [Текст] / I. Husarova, V. Solntsev, A. Potapov, T. Solntseva, **К. Petrash**, G. Frolov // JRC conference and workshop reports “Materials resistant to extreme conditions for future energy systems”. – Kyiv. – 2017. – p. 60.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень циклічної жаростійкості та обробка результатів.

29. **Петраш К.Н.** Синергетическая модель синтеза интерметаллидов и влияние характера переноса тепла на термокинетическую траекторию процесса [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Матеріали XI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». – Київ. – 2018. – С. 259-261.

Особистий внесок здобувача: введення в модель фактору теплового випромінювання та написання програми для її рішення і аналізу результатів.

30. **Петраш К.М.** Прикладні застосування інтелектуальних обчислень у вивченні реакційних процесів синтезу інтерметалідів в рамках синергетичного підходу [Текст] / **К.М. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.О. Солнцева // Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції «Обчислювальний інтелект». – Ужгород. – 2019. – С. 263-264.

Особистий внесок здобувача: Дослідження термодинаміки реакційних процесів в системі Ti-Al комп'ютерними засобами.

31. Solntsev V.P. Dispersion Strengthened by the Yttrium Nanoxide Nickel Alloys, Technology Features and Properties [Текст] / V.P. Solntsev., V.A. Nazarenko, T.O. Solntseva, **K.M. Petrash**, Y.F. Lugovskoi, M.P. Brodnikovskiy, M.V. Minakov // Матеріали конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики». – Київ. – 2019. – с. 90.

Особистий внесок здобувача: Пресування заготовок та проведення реакційного спікання дисперсно-зміцнених нанооксидом ітрію нікелевих сплавів.

32. **Petrash K.** Modern trends in the development of heat resistant nickel alloys and technologies of manufacturing of heat-protective structures for shuttlecrafts [Текст] / **K. Petrash**, V. Solntsev, M. Shtern, T. Solntseva, V. Nazarenko, M. Brodnikovskyy, Y. Lugovskoi // 7th International conference “Space technologies: present and future”. – Dnipro. – 2019. – p. 168.

Особистий внесок здобувача: Відпрацювання режимів реакційного спікання та дослідження жаростійкості матеріалу.

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

33. Патент на корисну модель № 115259 Україна, МПК C22C 19/05. Спосіб одержання жаростійкого сплаву / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.О. Солнцева, **К.М. Петраш**, Г.О. Фролов, І.О. Гусарова, О.М. Потапов, Ю.М. Литвиненко, заявник і патентовласник Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України - № u201610602; заявлено 20.10.2016; опубл. 10.04.2017, Бюл.№ 7.

ЗМІСТ

ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1 НАУКОВІ ПРИНЦИПИ ОПИСУ РЕАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ СПІКАННІ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНО-ЗМІЦНЕНИХ НІХРОМІВ	26
1.1 Теоретичні основи опису взаємодії в порошкових системах за участю екзотермічних реакцій, ініційованих контактним плавленням.....	26
1.1.1 Формально-феноменологічний опис екзотермічних реакцій в конденсованому середовищі.....	28
1.1.2 Синергетичний підхід при описі реакційних процесів, ініційованих контактним плавленням	32
1.2 Термокінетика реакційних процесів в порошкових реагуючих	37
1.3 Особливості реакційного спікання металевих композицій	39
1.4 Технологія отримання дисперсно-зміцнених металевих сплавів	40
1.4.1 Загальна характеристика та властивості промислових ніхромів, отриманих традиційним металургійним шляхом.....	40
1.4.2 Методи отримання і властивості порошкових дисперсно-зміцнених ніхромів.....	48
1.5 Постановка задач досліджень	50
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	52
2.1 Вихідні матеріали.....	52
2.2 Методика теоретичних досліджень термокінетики на основі синергетичного підходу. Створення математичних моделей і комп'ютерне моделювання.....	52
2.2.1 Числові методи та програмні засоби, що використовувались в роботі для рішення математичних моделей.....	53
2.2.2 Опис розробленого програмного продукту для дослідження термокінетики реакційних процесів за їх математичними моделями.....	54
2.3 Експериментальні методи дослідження термокінетики реакційних процесів із застосуванням системи високошвидкісного моніторингу і запису локальної температури.....	56
2.4. Технологічний процес отримання жаростійкого і жароміцного сплаву на основі ніхрому	57

2.5 Методи дослідження структури, фазового і хімічного складу матеріалу, його жаростійкості, механічних і функціональних властивостей	58
2.5.1 Метод оптичної металографії	58
2.5.2 Дослідження мікроструктури і фазового складу	58
2.5.3 Методика визначення густини заготовок	58
2.5.4 Дослідження механічних властивостей матеріалів	59
2.5.5 Дослідження функціональних властивостей розроблюваних матеріалів. Дослідження циклічної жаростійкості	59

РОЗДІЛ 3 ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОКІНЕТИКИ РЕАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ПЕРИТЕКТИЧНИХ І ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМАХ

60

3.1 Особливості змодельованої поведінки реакційної системи при врахуванні залежності зміни рівноважної концентрації тугоплавкого компоненту в розплаві від температури	61
3.2 Дослідження спільного впливу температур ініціювання і зовнішнього середовища, констант швидкостей фізико-хімічних процесів на термокінетичну поведінку реакційної системи в області контактного плавлення	66
3.3 Термокінетика процесів взаємодії в системі титан-алюміній поблизу температур прихованого максимуму	70
3.4 Дослідження і порівняння термокінетики синтезу різних інтерметалічних сполук	77
3.5 Аналіз можливих варіантів розвитку термокінетики процесів взаємодії в системі титан-алюміній при динамічній зміні концентрації розчинника	85
3.6 Дослідження ролі переносу тепла випромінюванням у високотемпературних процесах синтезу інтерметалідів на прикладі систем Ti-Al та Ni-Al	88
3.6.1 Дослідження ролі переносу тепла випромінюванням у високотемпературних процесах синтезу інтерметалідів на прикладі модельної системи Ti-Al	90
3.6.2 Дослідження ролі переносу тепла випромінюванням у високотемпературних процесах синтезу інтерметалідів на прикладі системи Ni-Al	97
3.7 Висновки за розділом	102

РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОКІНЕТИКИ РЕАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ, ІНІЦІЙОВАНИХ КОНТАКТНИМ ПЛАВЛЕННЯМ, В ПЕРИТЕКТИЧНИХ І ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМАХ ІЗ ПОРОШКОВИХ МЕТАЛЕВИХ СУМІШЕЙ	104
4.1 Дослідження термодинаміки реакційних процесів в порошкових системах нікелю з алюмінієм в широкому концентраційному інтервалі ..	106
4.2 Дослідження термодинаміки реакційних процесів в порошкових системах титану з алюмінієм в широкому інтервалі концентрацій.....	114
4.3 Дослідження термодинаміки реакційних процесів в системі нікелю з титаном.....	119
4.4 Дослідження термодинаміки реакційних процесів в системі нікелю з оловом	122
4.5 Дослідження термодинаміки реакційних процесів в системах міді з титаном та міді з оловом	126
4.6 Висновки за розділом	128
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ МАКРОКІНЕТИКИ РЕАКЦІЙНОГО СПІКАННЯ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ, ЩО МІСТЯТЬ СПОЛУКИ РІЗНОЇ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ	130
5.1 Закономірності реакційного спікання пресовок з порошкових сумішей на основі подвійних металічних систем	130
5.1.1 Макроповедінка пресовок Ni-Sn при спіканні.....	130
5.1.2 Особливості реакційного спікання в системі Cu-10Sn	134
5.1.3 Макроповедінка пресовок Cu-Al при спіканні	136
5.2 Закономірності реакційного спікання пресовок з порошкових сумішей на основі подвійних металічних систем з інертними не змочуваними домішками.....	139
5.2.1 Кінетика спікання реакційної системи Ni-Sn з добавками фториду кальцію	139
5.2.2 Кінетика спікання реакційної системи Cu-Ti з домішками фториду кальцію	145
5.2.3 Кінетика спікання реакційної суміші Ni-Sn з домішками оксиду ітрію.....	147
5.3 Закономірності реакційного спікання пресовок з порошкових сумішей на основі подвійних металічних систем зі слабовзаємодіючими сполуками	149

5.4 Закономірності реакційного спікання пресовок з порошкових сумішей на основі подвійних металічних систем з сильно взаємодіючими сполуками	152
5. 5 Висновки за розділом	154
РОЗДІЛ 6 СТВОРЕННЯ КЕРОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ РЕАКЦІЙНОГО СПІКАННЯ ЖАРОМІЦНИХ ДИСПЕРСНО-ЗМІЦНЕНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ НІХРОМУ, ЇХ ТЕРМОРЕАКЦІЙНОЇ ПАЙКИ І ЇЇ ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ ПРИ РОЗРОБЦІ ЖАРОСТІЙКИХ КОНСТРУКЦІЙ АВІАКОСМІЧНОЇ ТЕХНІКИ.....	155
6.1 Дослідження процесів формування порошкових сумішей на основі ніхрому	155
6.2 Дослідження закономірностей спікання і мікроструктури порошкового ніхрому	157
6.3 Особливості ущільнення порошкового ніхрому методом прокатки та технологія отримання заготовок із застосуванням термореакційної пайки	160
6.4 Дослідження фізико-механічних і функціональних властивостей порошкових ніхромів.....	174
6.5 Висновки за розділом	181
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	182
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	185
ДОДАТКИ.....	200

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток нових галузей техніки визначається головним чином досягненнями у сфері розробки нового покоління функціональних матеріалів. Зокрема, в області авіакосмічної техніки, особливо при створенні гіперзвукових літальних апаратів та космічних систем багаторазового використання, прогрес пов'язаний із розробкою нових жароміцних і жаростійких матеріалів. Для забезпечення більшої надійності теплозахисту таких систем в наш час намітилась тенденція розробки стільникових теплозахисних панелей із металевих сплавів. Найкращими їх представниками, як правило, є дисперсно-зміцнені сплави підвищеної пластичності. Іноземними фірмами Cabot, Inco, Fansteel, Sherritt-Gorden, Special Metals та ін. розроблено ряд таких сплавів, де основними зміцнювачами при високих температурах є оксиди рідкоземельних елементів (торію, лантану, ітрію та ін.). Переважна частина технологій отримання такого роду сплавів розроблена на основі механохімічного синтезу.

Однак, густина таких матеріалів є достатньо великою. Крім того, вони мають ряд недоліків, обумовлених технологічною спадковістю. Наприклад, тривале розмелювання зазвичай є причиною підвищеного вмісту домішок впровадження: вуглецю, азоту та кисню у вигляді оксидів. Вуглець в процесі спікання і термомеханічної обробки виділяється у вигляді карбідів по границям зерен, знижуючи цим пластичність матеріалу. Азот утворює нітриди, які, подібно карбідам, є причиною зниження пластичності сплаву. Оксиди, здебільшого хрому, що утворюються на поверхні частинок, перешкоджають дифузійній гомогенізації сплаву, що призводить до зниження його жаростійкості.

Тенденція до збільшення вмісту таких елементів, як алюміній, титан, цирконій та ін. при розробці закордонних дисперсно-зміцнених сплавів породжує інтерес до створення такого роду матеріалів методами реакційного спікання. Це дасть можливість відмовитися від процесу тривалого

розмелювання і, відповідно, уникнути накопичення домішок впровадження, що в свою чергу дозволить збільшити вміст алюмінію при збереженні високої технологічної пластичності.

У випадку підвищеного вмісту реакційних компонентів, в першу чергу алюмінію і титану, виділяється велика кількість теплової енергії в процесі реакційного спікання за рахунок екзотермічних реакцій синтезу інтерметалідів. Це, в свою чергу, призводить як до прискорення процесів сплавоутворення, так і до негативних явищ типу теплового вибуху чи, відповідно, розуцільнення заготовки. Тому цілеспрямоване керування цими процесами є однією з важливих задач щодо досягнення активного ущільнення за рахунок теплової енергії, що виділяється при цьому.

Таким чином, основним завданням, що постає перед автором пропонованої роботи є теоретичне та експериментальне вивчення механізмів реакційної взаємодії і спікання для цілеспрямованого керування процесом спікання та розробка на цій основі дисперснозміцнених ніхромів з підвищеним вмістом алюмінію.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямкам досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України і виконана в рамках планових держбюджетних і цільових тем. Наукові дослідження проведені автором в якості відповідального виконавця. Основні теми з відомчої тематики:

– «Фізико-хімічні основи технології псевдосплавів на основі систем (W, Mo, Cr)-Cu з використанням нанодисперсних порошків тугоплавких металів при контрольованому та реакційному рідкофазному спіканні», (2011-2013 рр. № державної реєстрації: 0111U002401).

– «Вивчити структурно – кінетичні закономірності нерівноважних процесів в дисперсних системах та композиційних матеріалах, що ініційовані внутрішніми і зовнішніми високоенергетичними факторами; розробити принципи керування цими процесами як на стадії технології виготовлення

матеріалу, так і при його експозиції в екстремальних умовах», (2014-2016 рр. № державної реєстрації: 0114U000229);

– «Дослідити закономірності ущільнення та формування гетерофазної мікроструктури при реакційному рідкофазному спіканні багатокомпонентних металічних систем; створити функціональні спечені матеріали з підвищеними характеристиками електроерозійної, зносо- та жаростійкості», (2017 – 2019 рр. № державної реєстрації: 0117U002453);

– «Розробка нових високотемпературних конструкційних та електротехнічних матеріалів з тривалим терміном використання», (2018 – 2019 рр. № державної реєстрації: 0118U006213).

Мета і завдання роботи. Мета – встановлення закономірностей реакційного спікання металічних композицій з хімічно інертними добавками щодо основи та розробка жаростійких дисперсно-зміцнених ніхромів.

Для досягнення даної мети в роботі вирішувались наступні завдання:

1. Теоретична розробка термодинамічних моделей та вивчення кінетики процесів реакційної взаємодії в системах Ni-Al і Ti-Al на основі синергетичного підходу за допомогою комп'ютерного експерименту;

2. Експериментальне вивчення термодинаміки та механізмів реакційної взаємодії, ініційованих контактним плавленням компонентів в евтектичних і перитектичних системах Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti, Ni-Sn, Cu-Ti та Cu-Sn;

3. Дослідження макрокінетики реакційного спікання порошкових композицій на основі металічних систем Ni-Sn, Cu-Sn, Cu-Al, Ni-Al з інертними і взаємодіючими добавками: CaF_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 і Si_3N_4 ;

4. Розробка керованої технології реакційного спікання жароміцних дисперсно-зміцнених сплавів на основі ніхрому, їх механічних і функціональних властивостей;

5. Визначення комплексу фізико-механічних та функціональних властивостей розроблюваних жаростійких та жароміцних дисперсно-зміцнених ніхромів.

6. Розробка технології термореакційної пайки деталей із розроблених дисперсно-зміцнених ніхромів з метою виготовлення конструкцій кромки повітрозабірника гіперзвукового літака і стільникових теплозахисних панелей багаторазових космічних апаратів.

Об’єкт дослідження – закономірності термокінетики реакційних процесів в порошкових реагуючих системах, механізми взаємодії і реакційного спікання з компонентами різної фізико-хімічної природи.

Предмет дослідження – реакційні порошкові композиції і матеріали на основі ніхромів, які дисперсно-зміцнені оксидом ітрію з підвищеним вмістом алюмінію та їх фізико-механічні і функціональні властивості.

Методи досліджень: При вивченні механізмів реакційної взаємодії були застосовані теоретичні та експериментальні методи. В теоретичних дослідженнях застосовано синергетичний підхід, в основі якого лежить локальний принцип проточного реактора.

При експериментальному дослідженні і виявленні механізмів взаємодії був застосований високошвидкісний метод запису термокінетики ендо- та екзотермічних реакцій з використанням аналогово-цифрового перетворювача (АЦП), що дозволяло виводити на монітор безпосередньо температуру процесу та записувати її на електронний носій інформації у вигляді dat-файлів, які, зазвичай, оброблялися в програмі Origin та, за потреб, в інших програмах.

В процесі роботи також використовувались традиційні методи фізичного матеріалознавства: оптична металографія, рентгенографія, ваговий аналіз та ін.

Вивчення фізико-механічних властивостей – міцності на розрив, межі пропорційності та текучості, відносного видовження, утомної міцності виконувалися на типовому обладнанні і за стандартними методиками.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше проведено моделювання процесу реакційної взаємодії в системах Ni-Al, як основній реакційній складовій розроблюваних жаростійких ніхромів, і Ti-Al, як перспективного припою для них, з урахуванням впливу температурної залежності рівноважної концентрації тугоплавкого компонента в перитектичній рідині на характер термодинамічної траєкторії. Встановлено діапазони значень керуючих параметрів (констант швидкостей процесів, температур ініціювання реакції і зовнішнього середовища), що визначають ту чи іншу термодинамічну траєкторію. Показано області існування термодинамічних коливань, режимів експоненціального росту температури, а також інших видів термодинамічного розвитку процесу. З'ясовано вплив температур ініціювання процесу та зовнішнього середовища, констант швидкостей процесів на теплову поведінку зазначених реакційних систем.

2. Вперше експериментально встановлено колективну природу взаємодії в порошкових реагуючих системах Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti, Ni-Sn, Cu-Ti, Cu-Sn за результатами дослідження термодинаміки реакційних процесів, ініційованих контактним плавленням. Виявлено два механізми синтезу інтерметалідів у вказаних вище реакційних системах, один з яких – це саморозповсюджувальний рух фронту реакції, а інший – детонаційний механізм, за якого відбувається одночасно екзотермічний спалах у всьому об'ємі зразка.

3. Вперше експериментально підтверджено автоколивальні зміни температури в області твердорідкого стану досліджених у роботі систем. Також зафіксовано асинхронні зміни температури за довжиною зразків, починаючи від поверхні нагріву, що свідчить про хвильове поширення тепла. Розкрито, що поведінка реакційної системи може бути незалежною в різних локальних об'ємах порошкових заготовок, коли термодинамічні траєкторії в них суттєво різняться за своїм характером.

4. Вперше встановлено, що введення певної кількості хімічно інертних добавок Y_2O_3 , CaF_2 , ZrO_2 локалізує реакційні процеси, які є причиною появи пор великого розміру. А дрібні пори (вакансії), утворені за рахунок уніполярної дифузії, беруть участь у масопереносі і роблять можливим протікання процесу спікання на пізніх стадіях.

Практичне значення отриманих результатів

Розроблено технологію реакційного спікання порошкових пресовок дисперсно-зміцнених нікелевих сплавів та отримано, на основі неї, нові жаростійкі сплави ніхрому Ni-20Cr з вмістом алюмінію до 6 % і оксиду ітрію (Y_2O_3) до 1,5 %.

Відпрацьовано режими прокатки масивних заготовок товщиною близько 40 мм і тонких листів до 0,1 мм з цих сплавів.

Розроблено склади припоїв та відпрацьовано технологію терморекційного паяння одержаних дисперсно-зміцнених ніхромів, яку успішно застосовано при пайці складових частин макету кромки повітрозбірника гіперзвукового літака і створенні конструкцій теплозахисних стільникових панелей багаторазових космічних апаратів.

Властивості отриманих матеріалів та виготовлених з них деталей забезпечують в комплексі працездатність теплозахисних конструкцій багаторазових космічних систем і гіперзвукових літальних апаратів при аеродинамічному нагріві до 1200 °C.

Результати досліджень застосовуються на ДП «КБ «Південне» при створенні перспективних конструкцій і виробів ракетно-космічної техніки, які працюють в умовах аеродинамічного нагріву в середовищі повітря за максимальних температур до 1200 °C (Акт впровадження наукових та практичних результатів від 25 травня 2017 р.).

Особистий внесок здобувача. Дисертантом спільно з керівником обґрунтовано мету, задачі роботи, проаналізовано та узагальнено отримані

результати. Автор ввів у теоретичну модель залежності рівноважної концентрації тугоплавкого компонента у перитектичній рідині від температури. Теоретично, за допомогою власноруч розробленого програмного забезпечення, дослідив вплив температури запуску реакційного процесу на термодинамічну траєкторію. Обґрунтував необхідність врахування у фізико-хімічній моделі процесу перенесення тепла за допомогою теплового випромінювання, що теоретично дало можливість встановити реальні температури процесів. Здобувачем проведено дослідження експериментальної термодинаміки в порошкових реагуючих системах, макродинаміки реакційного спікання та циклічної жаростійкості сплавів. За участю співавторів виконано роботи з отримання жаростійких дисперсно-зміцнених ніхромів, відпрацьовано технологію їх термореакційної пайки і виготовлено з них макети теплозахисних конструкцій авіакосмічної техніки.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано **33** наукові праці, зокрема **14** статей у фахових вітчизняних та закордонних періодичних виданнях в галузі технічних наук, з яких **2** статті у виданні, що індексується в наукометричних базах даних «Scopus», **18** тез доповідей у збірниках відповідних наукових конференцій та **патент** України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, **6** розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Викладена на **221** аркуші, включає **8** таблиць, **115** рисунків, **4** додатки, список використаних джерел із **104** найменувань.

РОЗДІЛ 1

НАУКОВІ ПРИНЦИПИ ОПИСУ РЕАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ СПІКАННІ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНО-ЗМІЦНЕНИХ НІХРОМІВ

1.1 Теоретичні основи опису взаємодії в порошкових системах за участю екзотермічних реакцій, ініційованих контактним плавленням

У сучасному світі при розробці нових жаростійких матеріалів прослідковується тенденція до їх ускладнення, яка обумовлена бажанням досягнути нового рівня властивостей. Ці властивості визначаються схильністю складних систем до утворення захисних оксидних плівок і дисипативних структур, відповідальних за нелінійні механізми адаптації матеріалів [1]. Закономірності керування консолідацією в нерівноважних композиціях вивчались, в більшості простих випадків, при твердофазному спіканні в умовах дифузійної гомогенізації [2]. При цьому, реологічна поведінка пресовок пов'язувалась з діаграмами стану систем, що спікалися. Вільна ж енергія реакційних порошкових сумішей на порядки перевищує вільну поверхневу енергію однофазних та бінарних порошків, з яких отримують композиції на основі твердих розчинів і гетерогенних сплавів, що містять інертні добавки оксидів чи сполук, слабо взаємодіючих з основним матеріалом. Слід враховувати, що в межах лінійної термодинаміки згідно закону Онзагера [3] швидкості незворотних процесів пропорційні термодинамічній силі, яка їх викликає. Тому час релаксації реакційних систем до рівноважного стану буде меншим. Такі системи відносяться до характерного класу тимчасово збуджених об'єктів. Цікавість до цих систем обумовлена задачами використати велику кількість накопиченої в них при отриманні окремих компонентів вільної енергії, як для синтезу сполук [4, 5], так і для реакційного спікання [6-8]. Не виключено, що релаксація накопленої енергії може бути використаною

завдяки новим технологічним рішенням, що ґрунтуються на специфічній поведінці системи при незворотному розвитку реакційного процесу [9]. Одним із таких процесів є самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС), інтерес до якого не згасає останні сорок років [10, 11]. Слід звернути увагу, що поведінка таких тимчасово-збуджених фізико-хімічних систем пов'язана з особливою роллю незворотних процесів і, до даного часу, представлена обмеженою кількістю досліджень, а іноді, зокрема в роботі [9], навіть не з'ясована істина природа явищ, що спостерігаються.

Реакційні процеси в порошкових сумішах вивчалися при дослідженні рідкофазного спікання композицій із взаємодіючими компонентами [12]. Однак, фундаментальний аспект досліджень ще потребує розвитку, оскільки до даного часу фізико-хімічна кінетика гетерогенних систем практично не розвинена [13, 14]. Зазвичай, в основі опису процесів лежить формально-феноменологічний підхід [15], який не пояснює природи явищ, що відбуваються.

Розуміння механізмів реакційної взаємодії дозволить цілеспрямовано керувати технологічною поведінкою композицій та при спіканні та формувати їх функціональні властивості.

Технологія СВС і рідкофазне реакційне спікання історично вивчалися незалежно одне від одного, що обумовлено постановкою принципово різних задач. В той же час, при вивченні рідкофазного спікання [16] були проведені достатньо наочні експерименти, які показали, що практично завжди реакційне спікання проходило в режимі СВС.

Результати проведених досліджень свідчать про те, що перехід в кінетичну стадію спостерігається в області температури контактного плавлення, після чого відбувається швидкий розігрів системи. При цьому, також росте і об'єм зразків. Без сумніву, це обумовлено появою гомогенної фази металічної рідини, де, як і в проточному реакторі, протікають незворотні реакційні процеси взаємодії.

У більшості випадків, все ж таки, відбувається ріст брикетів, хоча реакційна рідина завжди ідеально змочує тугоплавку складову композиції і мала б відбуватися усадка внаслідок дії капілярних сил. Автор [12, 16] пояснює це явище розштовхуванням частинок твердого компонента і одночасним зникненням рідкої фази. Ймовірно, що при високій швидкості релаксації температури до оточуючої і повільній швидкості дифузії в твердому компоненті, не можна однозначно пов'язувати ріст брикетів з однонаправленим розчиненням рідини в твердому тілі.

Немає сумніву, що реакційний процес, ініційований контактним плавленням, має колективний характер, є неізотермічним і його температура пов'язана зі всіма елементарними актами, взаємодія між якими призводить до виникнення тієї чи іншої кінетичної поведінки. Ця багатоваріантність розвитку визначає існування різних термокінетичних траєкторій, яким відповідають ті чи інші зміни температури, що визначають структуру матеріалу.

Якщо структурні зміни є суттєвими, то макроскопічна поведінка такої реакційної системи буде залежати від її термокінетичної траєкторії, що підтверджується теоретичними та експериментальними дослідженнями [17].

1.1.1 Формально-феноменологічний опис екзотермічних реакцій в конденсованому середовищі

Формально-феноменологічний опис екзотермічних реакцій ґрунтується на відомому рівнянні поширення тепла, що враховує джерело тепловиділення [15, 17]. Як правило, в рамках цього підходу, вивчається поширення фронту екзотермічної реакції і макроскопічної температури по довжині і об'єму заготовки. Нестационарне поширення екзотермічної реакції в середовищі без газів у загальному випадку описується наступною системою диференціальних рівнянь:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + QW(\eta, T), \quad (1.1)$$

$$\rho \frac{\partial \eta}{\partial t} = W(\eta, T), \quad (1.2)$$

$$W(\eta, T) = \rho k(1-\eta) \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.3)$$

де ρ – густина;

T – температура;

λ – коефіцієнт теплопровідності;

Q – тепловий ефект реакції синтезу;

η – ступінь перетворення;

E — енергія активації.

Член $W(\eta, T)$ – приймається як швидкість незворотної хімічної реакції. При цьому швидкість хімічної реакції розглядається як швидкість перетворення, яка вводиться лише формально [18]. Власне, параметри запропонованого опису позбавлені будь-якого фізико-хімічного сенсу. У найбільш загальному випадку $\frac{\partial \eta}{\partial t} = k(1-\eta)^n$, де n – показник степеня, що по аналогії з порядком реакції вводиться також формально. Коефіцієнт k також є безрозмірним і ніяким чином не пов'язаний з коефіцієнтами швидкості хімічних реакцій в газах і гомогенних рідинах. Підставляючи в рівняння (1.1) швидкість перетворення формально отримуємо, що величина енергії теплового ефекту реакції розкладається на додатне та від'ємне тепло. Однак це від'ємне тепло не залишає систему і знаходиться в реакційному середовищі. Втрата енергії відбувається за рахунок теплопровідності. Таким чином, в динамічній системі закладена конкуренція між процесами виділення теплової енергії при екзотермічних реакціях і теплопереносом. Внаслідок нелінійності наведена система з трьох рівнянь може мати декілька типів рішень експоненціального чи періодичного характеру. Дисипація тепла проходить лише за рахунок теплопереносу. Тому рівняння (1.1) не включає члени, відповідальні за інші види дисипації тепла, які обумовлені фазовими переходами, наприклад

контактним плавленням компонентів, кристалізацією та ін. З цієї причини такий опис не може бути достовірним та адекватним.

Більш того, такий підхід при моделюванні поширення фронту реакції в порошкових реагуючих сумішах має певні протиріччя, які не дозволяють адекватно розрахувати просторово-часову зміну температури зразків. Здебільшого дослідження хвиль в конденсованому середовищі мало за мету оцінити поширення фронту горіння [19]. І тут одним із протиріч є введення квазігомогенного наближення за яке приймається ширина зони горіння набагато більшого масштабу гетерогенності (розміру частинок). Однак для опису реагуючих гомогенних систем (газів та рідин) існує достатньо визначена швидкість реакції, яка є фізико-хімічною величиною, що має свою розмірність.

Науковцями робляться спроби описати конкретні фізико-хімічні процеси при СВС, ґрунтуючись на появі проміжних реагентів, які утворюються в рідкій чи газоподібній фазі [20]. У такому випадку попередня модель (1.1) – (1.3) набуває наступного вигляду:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}[D(T)\text{grad}C] - 4\pi n \frac{\partial R}{\partial t} + N \frac{\partial R}{\partial t}, \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = k(T)(C - C^{eg}), \quad (1.5)$$

де C – концентрація проміжного продукту;

$D(T)$ – коефіцієнт дифузії;

N, n – параметри;

R – характерний розмір частинок;

$k(T)$ – параметр швидкості росту;

C^{eg} – рівноважна концентрація.

Як бачимо, ця достатньо складна нелінійна динамічна модель повинна мати велику кількість різних траєкторій поведінки і, в деякій мірі, пояснювати пульсації швидкості поширення фронту температури, концентрації та інших макроскопічних параметрів. Однак вона не дозволяє

встановити істинну природу явищ, що відбуваються і, більш того, прорахувати траєкторію максимальних температур в процесі руху фронту горіння. При цьому досить проблемним є експериментальне визначення ступеня перетворення в умовах нерівноважного високотемпературного процесу. Модель включає ще декілька не в повній мірі обґрунтованих параметрів. Наприклад, n , N і $k(T)$, для визначення яких необхідна розробка складних експериментальних методів. Крім того, одним із недоліків моделі є відсутність члена, відповідального за дисипацію тепла при появі проміжних реагентів і виникненню фазових переходів – плавлення, випаровування, сублімації.

Слід відзначити, що без урахування усіх конкретних механізмів фізико-хімічної взаємодії і без включення в модель потоків реагуючих речовин неможна розвивати теорію екзотермічного синтезу, займання чи ініціювання СВС. В той же час, робляться спроби розвивати теоретичні основи процесу займання в рамках формально-феноменологічного підходу [21].

Теоретичні дослідження теплових процесів при СВС почали проводитися більш ніж сорок років тому, зокрема, групою Зельдовича-Хайкіна-Мержанова, однак адекватного опису поведінки реакційних систем при цьому не було сформовано. Незважаючи на це, їх підхід продовжують використовувати в наукових дослідженнях [22]. Згідно з ним, температура не розглядалася у якості основного фактору, що керує структурою і властивостями матеріалів. В цих роботах були отримані пульсуючі режими, як результат конкуренції між залежностями зміни швидкості реакції від концентрації речовини та температури. Зрозуміло, що швидкості реакцій залежать від концентрації реагентів лише для нерозподілених систем (газових чи рідких середовищ), в яких процеси відбуваються у кожній точці об'єму одночасно. В умовах же поширення хвиль горіння, в твердих тілах зона реакції безперервно насувається на чисті компоненти, що не дає можливості використовувати модифікований закон діючих мас.

Викликає інтерес особливий випадок макроскопічної теплової поведінки реакційної заготовки для стаціонарного стану, коли швидкість розповсюдження тепла є постійною [23-24]. Рішення моделі для цього випадку дозволило встановити траєкторію зміни температури за довжиною зразка.

Можна дійти висновку, що основні недоліки формально-феноменологічних підходів пов'язані з тим, що в них не розглядалися зміни теплофізичних властивостей в процесі взаємодії, не враховувався вплив протікаючі в нерівноважних умовах фазових переходів. Крім того, процеси, відповідальні за дисипативні властивості порошкового середовища, не були включені до моделі.

У зв'язку з цим, питання створення керованої технології синтезу і спікання на основі реагуючі фізико-хімічних систем, у яких протікають екзотермічні реакції є досить проблемним. Для його рішення слід розглянути увесь спектр елементарних процесів в комплексі їх синергетичних зв'язків. Тобто, слід створити синергетичну модель, яка дасть можливість прорахувати характер зміни найбільш важливого фактора – температури, що формує структуру і властивості композиції та визначає динаміку теплового стану матеріалу загалом.

1.1.2 Синергетичний підхід при описі реакційних процесів, ініційованих контактним плавленням

Синергетичний підхід почав розвиватися на основі аналізу експериментальних даних, отриманих при дослідженні реакційного спікання в системах з інтерметалічними сполуками [16, 25]. В даних роботах досить однозначно показано, що ініціювання реакційних процесів при нагріванні відбувається під час евтектичного чи перитектичного контактного плавлення компонентів. Тому було запропоновано синергетичну модель, що оснований на принципі проточного реактора [26, 27]. Її суть полягає в описі процесів,

що відбуваються в металічному розплаві, який і розглядається у якості проточного реактора, де відбуваються хімічні реакції.

Модель являє собою опис закону збереження речовини та тепла для відкритої системи, куди у вигляді потоків вводяться реагуючі компоненти, а енергія виділяється за рахунок реакції і відводиться в зовнішнє середовище завдяки процесу теплопровідності.

Зокрема, в роботах [28 - 31] проведено огляд найбільш простих систем з перитектичним характером взаємодії. Модель подається у вигляді системи двох диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} \dot{X} &= k_1(a - X) - k_2X - \frac{l}{h}(T - T_a), \\ (1.6) \end{aligned}$$

$$C\dot{T} = -k_1(a - X)h + k_2XH + g - l(T - T_a), \quad (1.7)$$

де X – концентрація компонента, що розчиняється в рідкому розплаві;

k_1 і k_2 – константи швидкостей розчинення і реакції синтезу відповідно; ентальпія

a – рівноважна концентрація тугоплавкого компонента в розчині;

l – коефіцієнт теплопровідності;

h – ентальпія розчинення (кристалізації) твердого компонента в розчині;

T – температура розчину (системи);

T_a – температура оточуючого середовища;

C – теплоємність;

H – ентальпія реакції синтезу;

g – величина зовнішнього теплового потоку.

Дана модель описує часову термодинамічну поведінку реакційної рідини. Слід звернути увагу, що рівноважна концентрація розглядається як стала величина, в той час як в перитектичних системах рівноважна концентрація тугоплавкого компонента в розплаві є функцією температури,

наприклад, в системі титану з алюмінієм [32]. Наведена досить проста модель має декілька рішень, що являють собою термодинамічні траєкторії розвитку процесу і залежать від співвідношення величин фізико-хімічних констант та початкових умов. При цьому слід звернути увагу, що одне з рішень являє собою механізм утворення часової структури в системі.

В роботі [28] модель (1.6 – 1.7) була модифікована для випадку, коли не відбувається кристалізації одного з компонентів, але система обмінюється теплом із зовнішнім середовищем.

$$\dot{X} = k_1(a - X) - k_2 X, \quad (1.8)$$

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = -k_1(a - X)h + k_2 XH + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad (1.9)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності;

r – ордината.

Модель, представлена рівняннями (1.8) і (1.9), описує взаємодію на границі рідина-тверде тіло. При цьому плоска поверхня тугоплавкого твердого реагенту межує з хімічно активною рідиною. І у випадку теплообміну із зовнішнім середовищем виникає стаціонарна тепла структура, що підтверджується отриманими теоретичними результатами. У розглядуваній моделі тепловий зв'язок між рівняннями (1.8) і (1.9) відсутній. Через це спостерігається лише виникнення теплової структури. В реальній же системі, як правило, періодична зміна концентрації при кристалізації може відбуватися завдяки дифузії, що і показано в роботі Тьюринга [33].

Відомо, що з появою дифузійних потоків в реагуючих системах спостерігаються просторово-організовані структури [33, 34], які описані в роботі [29] наступною системою диференціальних рівнянь:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_1(a - X) - k_2 X + D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \quad (1.10)$$

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = -k_1(a - X)h + k_2 XH + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad (1.11)$$

де D – коефіцієнт дифузії.

Рішення системи (1.10), (1.11) для концентрації має вигляд:

$$X(r,t) = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} + N_1 e^{-(k_1 + k_2)t} + N_3 e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r], \quad (1.12)$$

Константи N_1, B_1, B_2, β визначаються початковими та граничними умовами, а також характером розподілу $X(r,t) = 0$. Загальне рішення для температури має вигляд:

$$T(r,t) = T_c - b_1 N_1 e^{-\gamma t} + b_2 t + e^{-\frac{\lambda \alpha^2 t}{c}} [A_1 \sin \alpha r + A_2 \cos \alpha r] - b_1 N_2 e^{-D\beta^2 t} [B_1 \sin \beta r + B_2 \cos \beta r], \quad (1.13)$$

де $T_c = A_0 + b_3 - b_1 \frac{P}{\gamma}$ – постійне зміщення рівня температури, яке визначається із початкових умов запуску процесу $T(r=0, t=0)$.

Константи α_1, A_1, A_2 визначаються початковими і граничними умовами, а також початковим розподілом температури $T(r, t=0)$.

Таким чином, загальне рішення системи (1.10) – (1.11) визначається залежностями (1.12) – (1.13). З цього випливає, що при відведенні тепла в зовнішнє середовище і дифузії реагенту в реакційній рідині відбувається теплове та концентраційне розшарування, спонтанно виникає організована концентраційна та теплова структура. Вона може бути достатньо стійкою, оскільки швидкості реакційної кристалізації можуть бути значними. До того ж, система, знаходячись поряд від температурної границі твердофазної області в твердорідкому стані, може швидко кристалізуватися при незначному переохолодженні, фіксуючи при цьому концентраційне і теплове розшарування.

Подальший розвиток цього підходу реалізовано в роботі [30]. Як відомо, при контактному плавленні та ініціюванні реакції синтезу проміжної сполуки спостерігається одночасне розчинення твердих компонентів в рідкому розплаві і його рух за рахунок капілярних сил. А також, відбувається ще й конвекція в пористому тілі та дифузія.

З появо макроскопічних потоків рідини, капілярного руху чи конвекції термодинамічна модель для одновимірного випадку була представлена у наступному вигляді:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_1(a - X) - k_2X + V \frac{\partial X}{\partial r} + D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \quad (1.14)$$

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = -k_1(a - X)h + k_2XH + U \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}, \quad (1.15)$$

де V – швидкість капілярного руху;

U – швидкість конвекційного потоку.

Рішення моделі (1.14) – (1.15) для концентрації отримано в роботі [30] та має наступний вигляд:

$$X(r, t) = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} + N_1 e^{-(k_1 + k_2)t} + e^{-D\beta^2 t} [M_1 \sin \beta(r + Vt) + M_2 \cos \beta(r + Vt)], \quad (1.16)$$

Константи N_1, M_1, M_2, β визначаються початковими і граничними умовами, а також характером розподілу $X(r, t = 0)$. Загальне рішення для температури має вигляд:

$$\begin{aligned} T(r, t) = & n_0 - n_1 e^{-\nu t} + b_2 t + \\ & + e^{-\frac{\lambda \alpha^2 t}{C}} [A_1 \sin \alpha(r + \frac{U}{C}t) + A_2 \cos \alpha(r + \frac{U}{C}t)] - \\ & - e^{-D\beta^2 t} [n_2 \sin \beta(r + Vt) + n_3 \cos \beta(r + Vt)], \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$\text{де } \nu = k_1 + k_2, b_2 = \frac{a}{C} \frac{k_1 k_2 (H - h)}{k_1 + k_2};$$

$n_0, n_1, n_2, n_3, A_1, A_2, \alpha, \beta$ – константи, що визначаються із початкових і граничних умов для залежностей $T(r, t)$ і $X(r, t)$.

Рішення (1.16) і (1.17) є ніщо інше, як утворення концентраційної та теплової просторово-часової дисипативної структури. Цей результат має важливий фундаментальний аспект, який полягає в тому, що в процесі контактного плавлення в перитектичних системах при ініціюванні реакції

першого порядку в умовах конвекційного чи капілярного руху виникають рухомі теплові та концентраційні хвилі.

Відомо [35-37], що одночасне протікання реакції другого порядку та дифузії спричиняє утворення рухомих хвиль, викликаних хімічною нелінійністю. В даному випадку причиною їх появи є капілярні та конвекційні рухи рідини за участі лише однієї реакції першого порядку.

Підводячи підсумок розвитку синергетичного підходу в теоретичному аспекті, слід зазначити, що дійсно були виявлені різного роду термокінетичні поведінки реакційних систем. Розглянуто конкуренцію декількох основних процесів, що впливають на вибір системою тієї чи іншої термокінетичної траєкторії. Однак, подальший розвиток даного підходу пов'язаний з урахуванням залежностей рівноважних концентрацій від температури, характеру дисипації тепла, реакцій другого порядку, процесів кристалізації компонентів і різних видів переносу тепла.

1.2 Термокінетика реакційних процесів в порошкових реагуючих системах

По суті, експериментальна термокінетика гетерогенних процесів розвивалася на основі методів диференційного термічного аналізу [38]. Такі методи дозволяли визначити точки фазових перетворень при нагріві з малими швидкостями підвищення температури. Насправді ж, вивчення реальної термокінетики стало можливим безпосередньо при вимірюванні температури всередині реакційного зразка із використанням аналогово-цифрового перетворювача, який дозволяв досліджувати термокінетику процесів при візуальному відображенні на моніторі і запису сигналів з частотою 3 кГц [39].

Вперше термокінетика гетерогенних процесів із використанням високошвидкісного запису температури вивчалася в топохімічних реакціях

окиснення пористих металів [40-46]. Саме в цих системах були виявлені термодинамічні коливання типу недетермінованого хаосу.

Порошкові реагуючі системи з топохімічними реакціями в середовищі активних газів відносяться до найбільш складного типу фізико-хімічних об'єктів у яких нестационарні теплові процеси є результатом колективної взаємодії. Дослідження цих систем має не тільки важливий фундаментальний, але і практичний інтерес, оскільки їх результати пов'язані безпосередньо із задачами створення нового покоління матеріалів, які мають високі дисипативні властивості в умовах зовнішніх екстремальних впливів. Отримані у вказаних роботах результати розкрили динамічну природу топохімічних реакцій взаємодії твердих металів з активними молекулярними газами. Без сумніву, детальне дослідження таких систем дозволить закласти основи динамічної теорії жаростійкості металевих сплавів та композиційних матеріалів. А в підсумку дасть ефективні методи створення нового покоління матеріалів для роботи в екстремальних умовах.

На основі цих експериментальних даних були розроблені термодинамічні моделі взаємодії активних газів із перехідними металами, що підтвердило нелінійну природу реакційних процесів за участю топонімічних реакцій і багатоваріантність поведінки таких систем [47-49].

Аналогічні явища спостерігаються при реакційних процесах, ініційованих контактним плавленням, розкладом нестійких сполук при нагріванні та спіканні [50-52]. Це пов'язано з тим, що процеси реакційної взаємодії в гетерогенних системах мають колективний характер. Суперпозиція окремих процесів призводить до нелінійної зміни температури, що наглядно показано як теоретично, так і експериментально в роботі [53]. Найбільш повно в експериментальному плані представлені результати з вивчення термодинаміки трикомпонентної реакційної системи титан-ніобій-алюміній [54]. В даній роботі необоротна екзотермічна реакція синтезу була ініційована нагріванням поверхні зразка до температури плавлення компонентів. При цьому виявлено, що існує латентний період,

який може чітко проявлятися чи ж бути прихованим. До того ж спостерігається різке падіння ТЕДС, яке свідчить про короткочасний викид носіїв заряду, які зашунтовують термопару. Крім того, суперпозиція теплових хвиль може спричиняти різке підвищення тиску газів і, відповідно, вибуху реакційної композиції.

Таким чином, не лише теоретичне дослідження термодинаміки взаємодії, але і експериментальне її дослідження доповнюють одне одного і дозволяють встановити оптимальні режими безпечного синтезу і реакційного спікання.

1.3 Особливості реакційного спікання металевих композицій

Реакційна порошкова композиція володіє значно більшим надлишком вільної енергії ніж порошкова система на основі однокомпонентних сумішей чи дифузійно-розчинних, які не утворюють хімічних сполук металів та фаз. І саме задача консолідації реакційних сумішей має важливе практичне значення для отримання високощільних композицій. І щоб цього досягти слід, перш за все, спрямувати таку велику кількість вільної хімічної енергії на консолідацію порошкової системи, формування необхідної структури і досягнення нового рівня фізико-механічних та функціональних властивостей.

Дослідження таких систем [6-7] показало суттєвий ріст об'єму зразків на противагу активному спіканню, незважаючи на значний запас вільної хімічної енергії у порівнянні з однофазними порошковими системами. Механізм цих процесів дотепер вивчений не досконально, оскільки ще не сформовано повне чітке уявлення про колективний нелінійний характер реакційної взаємодії, на чому і наголошувалось вище у попередніх параграфах.

Заслуговують також уваги результати досліджень реакційного спікання в роботі [55], де відмічено парадоксальний факт: при спіканні реакційних композицій ванадію з диселенідами молібдену і ніобію, при одній і тій же

об'ємній частці реакційної домішки, в одному випадку відбувається активне спікання, а в іншому – спостерігається ріст об'єму пресовки.

Такі системи, як виявилось, є не зовсім простими в рамках уявлень класичної термодинаміки. Це пов'язано з тим, що вони відносяться до класу постійно збуджених порошкових об'єктів [56-57], які утворюють дисипативні структури. Детальне вивчення об'ємних змін на прикладі титану з диселенідами [53] показало, що існує концентраційна границя переходу від активного спікання до різкого росту пресовок. Це обумовлено траєкторією зміни температури, що обирає реакційна система в режимі самозагострення. Активне спікання спостерігається тоді, коли реакційний процес локалізований і не виникають суперпозиції локальних джерел екзотермічної реакції. В той же час, із підвищенням об'ємного вмісту реагуючого компонента виникає зв'язок між окремими джерелами генерування реакції, що призводить до суперпозиції та макроскопічного сплеску температури. В режимі самозагострення спостерігається висока швидкість не лише росту температури, але й утворення макропор [58]. Такі явища виникають і в тимчасово-збуджених системах, наприклад в системі мідь-алюміній [59]. Питання боротьби з коагуляцією дрібних пор в каверни є ключовим для створення технології реакційного спікання композиційних матеріалів з високою відносною густиною.

1.4 Технологія отримання дисперсно-зміцнених металевих сплавів

1.4.1 Загальна характеристика та властивості промислових ніхромів, отриманих традиційним металургійним шляхом

До основної групи нікелевих сплавів відносяться жароміцні сплави з високими межами міцності та повзучості при температурі до 900 °С. В розвитку цих сплавів відіграли свою роль сплави Ni-Cr-Ti-Al з додатковим вмістом ніобію, кобальту, танталу, цирконію та ін. легуючих елементів. В Англії, де вони були отримані раніше, ніж в інших країнах, їм дали назву

німоніки, а в США – інконелі. Збільшення в Ni-Cr сплавах вмісту титану та алюмінію призводить до підвищення характеристик довготривалої жароміцності у зв'язку з тим, що ці елементи утворюють зміцнюючі надлишкові фази η (Ni_3Ti), γ' (Ni_3Al) і $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Зростання багатокомпонентності хімічного складу нікелевого твердого розчину за рахунок тугоплавких легуючих елементів, серед яких вольфрам та кобальт, молібден та ніобій, при наявності достатньої кількості зміцнюючих фаз, ще більше підвищує жароміцність нікелевих сплавів.

Чистий нікель при $800\text{ }^\circ\text{C}$ має $\sigma_{100} = 40\text{ МН/м}^2$ (4 кГ/мм^2). При введенні в нікель 20 % Cr межа тривалої міцності σ_{100} підвищується лише до 50- 55 МН/м^2 ($5\text{--}5,5\text{ кГ/мм}^2$), тоді як добавки 2,5% Ti і 0,7% Al до ніхрому X20H80 різко підвищують σ_{100} до 150 МН/м^2 (15 кГ/мм^2). Сплав ЭИ-437А (аналог німоніка 80) при $800\text{ }^\circ\text{C}$ володіє майже в 4 рази більшою жароміцністю, ніж нелегований нікель. Структура цього сплаву являє собою ідеальний твердий розчин хрому, титану та алюмінію в нікелі. При штучному старінні виділяється близько 10 % дисперсних частинок зміцнюючої фази $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$.

Дуже цікавим з наукової точки зору є підвищення жароміцності в результаті мікролегування сплаву ЭИ437А 0,01 % бору (сплав ЭИ437Б). Соті долі відсотка бору підвищують межу тривалої міцності при $800\text{ }^\circ\text{C}$ до $\sigma_{100} = 200\text{ МН/м}^2$ (20 кГ/мм^2). За сучасними науковими уявленнями, невеликі за розмірами атоми бору (атомний радіус бору рівний приблизно 0,09 нм) утворюють навколо себе різні недосконалості кристалічної будови, головним чином на границях зерен і в приграничних областях, стійкі атомні сегрегації чи боридні фази, які зміцнюють границі зерен твердого розчину і підвищують жароміцність сплаву.

Введення в сплав ЭИ437А молібдену (4 %) викликає подальше підвищення межі тривалої міцності при $800\text{ }^\circ\text{C}$ до $\sigma_{100} = 220\text{--}230\text{ МН/м}^2$ ($22\text{--}23\text{ кГ/мм}^2$). Одночасне введення в сплав вольфраму, молібдену і бору при збільшенні вмісту алюмінію (сплав ЭИ617) підвищує межу тривалої міцності до $\sigma_{100} = 270\text{ МН/м}^2$ (27 кГ/мм^2).

В нікелевому сплаві ЭИ617 з 2 % Al і 2 % Ti кількість жароміцної фази-зміцнювача $Ni_3(Al, Ti)$ міститься 16 - 20 %. Як показують дослідження, вона може розчиняти в собі вольфрам і молібден.

В невеликих кількостях (1,8 %) позитивно впливає і ніобій в сплаві ЭИ698, хоча на зміцнювач $Ni_3(Al, Ti)$ в цьому сплаві припадає дещо менше алюмінію та титану (~3,5 %), ніж у сплаві ЭИ617 (~4 %). До того ж в цьому сплаві відсутній вольфрам.

Вплив кількості фази-зміцнювача $Ni_3(Al, Ti)$ на жароміцність сплаву видно із порівняння меж тривалої міцності сплавів ЭИ617 і ЭИ826. Сплав ЭИ826 відрізняється від ЭИ617 лише дещо підвищеним вмістом алюмінію (2,7 замість 2%), але це призводить до підвищення межі тривалої міцності при 800 °C до $\sigma_{100}=380 \text{ МН/м}^2$ (38 кГ/мм²).

Насамкінець, найбільш високі характеристики жароміцності при 800 °C ($\sigma_{100}=450 \text{ МН/м}^2$ чи 45 кГ/мм²) мають нікелеві сплави ЭИ929 і ЭИ867. Характерною особливістю хімічного складу цих сплавів, на наш погляд, є те, що вони містять зменшену кількість хрому (10%). Це компенсується підвищеним вмістом алюмінію, а також – кобальту, який не лише підвищує межу тривалої міцності, але одночасно сприяє збереженню на достатньо високому рівні показників пластичності сплавів в процесі тривалої роботи при високих температурах. Одночасно, кобальт підвищує температури солідуса і початку рекристалізації цих сплавів. Найбільш стабільними в процесі роботи при високих температурах (900 °C) є характеристики міцності і пластичності сплаву ЭИ929. Висока жароміцність цього сплаву пояснюється не лише складністю його основи – шестикомпонентного нікелевого твердого розчину, але і значною кількістю (36—38%) зміцнюючої γ' -фази Ni_3Al чи $(Ni, Co)_3(Al, Ti)$, яка виділяється із розчину при його розпаді в дисперсній формі. Крім γ' -фази, в сплаві ЭИ929 зустрічаються боридні фази і карбід титану TiC.

Аналогічно, основним зміцнювачем сплаву ЭИ867, який не містить титан, є γ' -фаза (Ni_3Al) , кількість якої, як і в інших сплавах, залежить від

швидкості охолодження сплаву при гартуванні. При охолодженні на повітрі з температури гартування (1200 — 1220 °С) виділяється близько 27% зміцнюючої γ' -фази. Швидке охолодження сплаву у воді від температури гартування фіксує лише 15% зміцнюючої γ' -фази. Найбільш вдале поєднання жароміцності і пластичності сплав ЭИ867 має у тому випадку, коли після повітряного гартування відбувається старіння при 950 °С на протязі 8 годин з наступним охолодженням на повітрі.

Зазвичай високотемпературне гартування сплавів ЭИ929 і ЭИ867 з 1200—1220 °С проводять в інертному середовищі (аргон і т. п.), щоб запобігти збідненню поверхневих шарів виробів із цих сплавів алюмінієм і хромом.

Основними легуючими елементами, що утворюють зміцнюючу γ' -фазу $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ в жароміцних нікелевих сплавах, є Al і Ti. По мірі збільшення відношення Al : Ti жароміцність сплавів зростає: при співвідношенні Al:Ti < 1 (сплави ЭИ437А, ЭИ445Р, ЭИ598) межа тривалої міцності σ_{100} при 800° С не перевищує 250 МН/м² (25 кГ/мм²), при відношенні Al:Ti $\approx$ 1 (сплав ЭИ617) межа тривалої міцності σ_{100} підвищується до 280 МН/м² (28 кГ/мм²) і, насамкінець, при співвідношенні Al : Ti > 1 (сплави ЭИ826 и ЭИ929) межа тривалої міцності σ_{100} досягає 380—450 МН/м² (38— 45 кГ/мм²).

Для запобігання утворення в сплавах менш ефективного зміцнювача η -фази (Ni_3Ti) з гексагональною решіткою жароміцні нікелеві сплави, що містять до 2% Ti, мають включати більше 0,5% Al; при 3,5% Ti вміст алюмінію має бути не меншим 1,2%, а при 4—4,5% Ti — відповідно 1,5% Al.

Ефективне зміцнення при старінні загартованих жароміцних нікелевих сплавів у результаті виділення γ' - фази $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ чи Ni_3Al досягається, коли об'ємна доля фази-зміцнювача складає не менше 30%, а якщо об'ємна доля виділень становить 30—40%, то середня відстань між частинками зміцнювача має бути рівною приблизно 50 нм (500 А). При виділенні фаз-зміцнювачів у більшій кількості (до 40—50%) середня відстань між частинками уже не має суттєвого значення. Міцність частинок зміцнюючих

фаз має суттєво перевищувати міцність матриці, що розпадається, яка при цьому повинна зберігати достатню пластичність. Крім того, між кристалічними решітками матриці і зміцнюючої фази має бути добра геометрична відповідність. Для забезпечення стабільності структури сплаву при високих температурах різниця в періодах решітки матриці та зміцнюючої фази не має перевищувати 1 %.

Найбільш високими показниками жароміцності із розглянутих сплавів володіють жароміцні нікелеві сплави ЭП220 і ЭП238, що мають при 800° С межу тривалої міцності $\sigma_{100}=500 \text{ МН/м}^2$ (50 кГ/мм²) і містять, відповідно, до 45 і 56 % зміцнюючої γ' -фази.

Таким чином, на прикладі розглянутих вище жароміцних нікелевих сплавів можна відзначити наступні тенденції і напрямки в їх легуванні:

1) значне ускладнення якісного складу нікелевого твердого розчину, в першу чергу перспективними (тобто такими, що позитивно впливають на жароміцність) легуючими елементами, які різко загальмовують дифузійні процеси знеміцнювання при високих температурах. Зокрема, нікелевий твердий розчин в найбільш жароміцних сплавах типу ЭИ929, як правило, є семикомпонентним (хром, титан, алюміній, молібден, вольфрам і кобальт), не враховуючи малоперспективного заліза, яке також переходить у твердий розчин;

2) збільшення сумарної кількості титану та алюмінію, що утворюють почергово розчинну в основі жароміцну надлишкову фазу типу $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, яка значно підвищує жароміцність нікелевих сплавів;

3) Збереження на більш високому можливому рівні температури солідусу жароміцних сплавів за рахунок зменшення до мінімуму чи повного виключення елементів, що різко знижують температуру солідусу. До таких відноситься титан і, в деякій мірі, хром, ніобій та молібден. Цим можна пояснити відсутність в сплаві ЭИ867 титану і знижений вміст хрому (10%). І. І. Корнілов звертає увагу, що введення 2% Ті в сплав $\text{Ni} + 20\% \text{Cr} + 4\% \text{Al} + 6\% \text{W}$ знижує його температуру солідусу приблизно до 1300 °С, а 4% титану

опускають її до 1200 °С. Важливу роль в підтримці температури солідусу жароміцних нікелевих сплавів на високому рівні відіграють високочисті шихтові матеріали, що використовуються для приготування сплавів.

4) мікролегування жароміцних нікелевих сплавів такими елементами, як бор, цирконій, церій та ін., що зміцнюють приграничні ділянки і границі зерен.

Аналіз хімічного складу і властивостей різних груп зарубіжних жароміцних нікелевих сплавів (інконелів та німоніків) в основному підтверджують наведені вище тенденції (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Хімічний склад і межа тривалої міцності σ_{100} деяких зарубіжних жароміцних нікелевих сплавів

Сплав	Вміст легуючих елементів, % (за масою)	σ_{100} , МН/м ² при темп., °С	
		800	900
Інко W	15% Cr; 2,5% Ti; 7% Fe; 0,6% Al; 0,04% C	170	40
Інко X-550	15% Cr; 2,4% Ti; 7% Fe; 0,8% Al; 0,9% Nb; 0,04% C	230	110
Інко 700	15% Cr; 2,2% Ti; 0,8 Fe; 3,2% Al; 29% Co; 3% Mo; 0,13% C	330	150
Рене 41	19% Cr; 3,1% Ti; 1,5% Al; 10% Mo; 11 % Co; 0,09% C; 0,005% B	350	180
Удимет 500	19% Cr; 2,9% Ti; 2,9% Al; 4% Mo; 19% Co; $\leq 4\%$ Fe; 0,06% Zr, 0,1% C	400	200
Удимет 700	15% Cr; 3,5% Ti; 4,3% Al; 5,2% Mo; 18% Co; 0,15% C; 0,03% B	450	230
8293	15% Cr; 6,5% Al; 5% Mo	400	200
Німонік 80	20% Cr; 2,4% Ti; 1,2% Al; $\leq 5\%$ Fe; $\leq 0,1\%$ C	200	90
Німонік 90	20% Cr; 2,4% Ti; 1,5% Al; 18% Co; $\leq 5\%$ Fe; $\leq 0,1\%$ C	230	100
Німонік 95	20% Cr; 3% Ti; 2% Al; 18% Co; $\leq 5\%$ Fe; $\leq 0,12\%$ C	250	110
Німонік 100	11% Cr; 1,5% Ti; 5% Al; 20% Co; 5% Mo; $\leq 2\%$ Fe; $\leq 0,2\%$ C	300	160
Німонік 105	15% Cr; 3,4% Ti; 4,2% Al; 18% Co; 5% Mo; $\leq 1\%$ Fe; $\leq 0,15\%$ C; 0,1% B	350	170
Німонік 115	15% Cr; 4% Ti; 5% Al; 15% Co; 3% Mo; 0,15% C	430	230

Мінімальну межу тривалої міцності (σ_{100}) має відносно малолегований інконель W, потім німонік 80, який містить вдвічі більше алюмінію, що впливає, в свою чергу, на кількість зміцнювача $Ni_3(Al, Ti)$. Група німоніків від 80 до 115 характеризується поступовим зростанням сумарного вмісту титану та алюмінію і, відповідно, кількості зміцнюючої фази $Ni_3(Al, Ti)$, що й визначає помітне підвищення жароміцності цих сплавів при 800-900 °C.

Окремий інтерес представляє сплав інконель X-550, що має приблизно такі ж показники жароміцності, як і німонік 90, але містить замість 18% Co лише 0,9% Nb при більш низькому вмісті алюмінію. Наявність в цьому сплаві значної кількості малоперспективного легуючого елемента – заліза, очевидно, виправдано можливістю використання ферохрому, як шихтового матеріалу. Крім того, наявні дані про те, що залізо покращує здатність цього сплаву до деформації при гарячій обробці тиском. Таким чином, деяке здорожчання інконеля X-550 через введення ніобію в певній мірі компенсується використанням ферохрому і відсутністю дефіцитного кобальту.

Інконель X-550 володіє доброю технологічністю при обробці тиском, легко зварюється і широко застосовується у якості обшивного листового матеріалу в конструкціях ракет і надзвукових літаків.

Сплав Інко 700 в деякій мірі можна порівняти з німоніком 100. Обидва ці сплави містять в малих кількостях залізо і в великих – кобальт, при середньому вмісті молібдену, а також – зміцнюючі елементи, такі як титан і алюміній. Сумарний вміст титану і алюмінію в німоніці 100 (~6,5%), очевидно, дещо більший, ніж в інконелі 700 (~5,4%). За межею тривалої міцності при 800 °C ці сплави не дуже різняться, хоча сплав Інко-700 містить кобальту на 9 % більше, ніж німонік 100. При 800 °C тривала міцність цих сплавів зберігається на рівні 300-330 (30-33), при 900 °C – на рівні $\sigma_{100} = 150-160$ (15-16) і при 1000 °C відповідно складає 40-50 Мн/м² (4-5 кГ/мм²).

Найвищі характеристики жароміцності сплавів німонік 115 и удимет 700 пояснюються найбільш високим сумарним вмістом титану та алюмінію

(відповідно 9,0 та 7,8 %), потрібних для утворення фази-зміцнювача $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$.

Певний інтерес з точки зору хімічного (і фазового) складу представляє сплав 8293, який містить лише три легуючі елементи: хром, алюміній та молібден. Зміцнювачем сплаву є жароміцна γ' -фаза (Ni_3Al), вміст якої підтримується біля верхньої межі. Характерною особливістю хімічного складу сплаву 8293 є відсутність титану і помірна кількість хрому. Відповідно, сплав має порівняно високу температуру солідусу, що позитивно впливає на збереження високої жароміцності не лише при 800—900 °C, але і при 1000 °C. Межа тривалої міцності σ_{100} сплаву 8293 при 1000 °C вища межі тривалої міцності сплаву Удимет 700 і рівна 120 Мн/м² (12 кГ/мм²).

Відповідно, не всі багатокomпонентні жароміцні сплави призначені для використання при гранично високих робочих температурах. Вони можуть мати високі характеристики жароміцності, оскільки по мірі ускладнення їх хімічного складу поступово знижується температура солідусу. В таких випадках взагалі не обов'язково легувати основу багатьма елементами: достатньо обмежитися чотирма-п'ятьма такими легуючими елементами (наприклад, 10-12% Cr, 10-15% Co, 12-14% W, 2-4% Mo и 5-6% Al), які забезпечують високу температуру солідусу сплаву і допустиму кількість надлишкової жароміцної зміцнюючої фази, наприклад Ni_3Al . Збільшення ж окремими дослідниками багатокomпонентності при розробці сплавів для дуже високих температур, зазвичай, себе не оправдовує, головним чином через різке зниження температури солідусу сплавів.

Певний інтерес мають представляти жароміцні нікелеві сплави, що містять 8-10 % Cr, 10-15 % Co, 10-12 % W, 2-3% Mo, 1,5-3 % Nb, до 0,15 % C, 0,02-0,15 % B, а також необхідну (і допустиму) кількість алюмінію (5 - 6,5 %).

На жаль, в даний час металознавці за рідкісним виключенням не володіють політермічними розрізами таких перспективних багатокomпонентних систем, як Ni-Cr-Co-W-Al, Ni-Cr-Co-Mo-Al та ін.,

завдяки чому було б можливо науково обґрунтувати фазовий склад і температуру солідусу цих сплавів. Приділяючи велику увагу дослідженню тонкої структури сучасних жароміцних нікелевих сплавів, дослідники часто не знають їх фазового складу чи характеру залежності зміни температури солідусу від вмісту тих чи інших легуючих елементів, що, безумовно, не дозволяє правильно оцінювати можливості окремих сплавів і перспективи підвищення їх жароміцності.

Напевно, дослідження названих багатокомпонентних діаграм стану і їх окремих перерізів з боку нікелю дозволить повніше використовувати резерви жароміцності, які мають нікелеві сплави. Зрозуміло, що промислові жароміцні сплави на основі нікелю не можуть забезпечити працездатність деталей та вузлів механізмів, що працюють при температурах рівних близько 1200 °С.

Для цього необхідно суттєво збільшити жаростійкість сплавів. В цьому напрямку безальтернативно обирається технологія порошкової металургії для розробки дисперсно-зміцнених сплавів, які здатні працювати при максимально високих температурах [60-61].

1.4.2 Методи отримання і властивості порошкових дисперсно-зміцнених ніхромів

Основним технологічним методом легування дисперсно-зміцнених жароміцних сплавів є метод механічного легування чи так званий механохімічний синтез [62]. В даний час ця технологія застосовується уже в промисловості і являє собою основу для подальшого удосконалення властивостей і складу дисперсно-зміцнених матеріалів на основі нікелевих суперсплавів. Основні, розроблені в даний час, зарубіжні сплави представлені в таблиці 1.2.

Аналіз складу розроблених жароміцних ніхромів свідчить про достатньо велику кількість реакційних добавок, зокрема, алюмінію та титану.

Наприклад, сплав MA953 сумарно містить 6 % алюмінію з титаном, а сплав MA755E понад 7 %. В той час, як для стільникових теплозахисних конструкцій МКС використовують сплави, які є дисперсно-зміцненими оксидом ітрію ніхромами: 20 % хрому з меншими за 1 % домішками титану та алюмінію.

Таблиця 1.2 – Склад і марки зарубіжних дисперсно-зміцнених сплавів

Сплав	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	B	Zr	C	Дисперсна фаза
MA6000	15	2,0	4,0	4,5	2,5	2,0	0,01	0,15	0,05	1,1 Y ₂ O ₃
MA755E	15	3,5	5,5	4,5	3,0	2,5				1,1 Y ₂ O ₃
MA754	20			0,3	0,5				0,05	0,6 Y ₂ O ₃
MA753	20			1,5	2,3		0,01	0,07	0,06	1,4 Y ₂ O ₃
MA757	16			3,9	0,6					0,7 Y ₂ O ₃
HDA8077	16			4,2					0,06	1,5 Y ₂ O ₃
MA956	20			4,5	0,5					0,5 Y ₂ O ₃
MA953	21			5,5	0,5					La ₂ O ₃
TD-Ni										2,0 ThO ₂
DS-Ni										2,0 ThO ₂
TD-NiCr	20									2,0 ThO ₂
DS-NiCr	20									2,0 ThO ₂
X127	16			4,5						1,0 Y ₂ O ₃
DTY	13	1,5			3,5					TiO ₂ , Y ₂ O ₃

Їх отримують механохімічним способом і їх густина складає понад 8000 кг/м³. Окрім високої густини отримані матеріали мають ряд інших недоліків, що обумовлені технологічною спадковістю. Тривале розмелювання спричиняє підвищення вмісту домішок впровадження: вуглецю, азоту та кисню у вигляді оксидів. Вуглець при спіканні та термохімічній обробці виділяється у вигляді карбідів по границям зерен, знижуючи цим пластичність матеріалу. Азот утворює нітриди і вони, як і

карбіди, також знижують пластичність сплаву. Оксиди, в більшій мірі хрому, що утворилися на поверхні частинок, перешкоджають дифузійній гомогенізації сплаву, що призводить до зниження його жаростійкості.

Враховуючи тенденції при розробці зарубіжних дисперсно-зміцнених сплавів до збільшення вмісту таких елементів, як алюміній, титан, цирконій та ін., що активно взаємодіють з нікелем, породжується інтерес до створення такого роду матеріалів методами реакційного спікання. Це дозволить виключити тривале розмелювання і накопичення домішок впровадження, що дасть можливість збільшити вміст алюмінію при збереженні більшої технологічної пластичності.

1.5 Постановка задач досліджень

Аналіз літературних даних по процесам реакційного спікання дозволяє стверджувати, що дотепер ця технологія нерозвинена для отримання конструкційних матеріалів, зокрема, для такої широкої області, як виробництво дисперсно-зміцнених сплавів та виробів з них. Саме в цих сплавах містяться такі реакційні компоненти, як алюміній, титан та ін. перехідні елементи, які при взаємодії з нікелем виділяють велику кількість теплової енергії внаслідок екзотермічних реакцій.

Як правило, при спіканні сумішей відбувається явище, протилежне процесам ущільнення, тобто спостерігається ріст об'єму. Тому для ефективного використання такої кількості вільної енергії і спрямування її на консолідацію порошкових заготовок та створення безпечної технології реакційного спікання, слід вирішити ряд задач:

1. Теоретично, на основі синергетичного підходу, розробити термодинамічні моделі реакційної взаємодії в системах нікелю з титаном та алюмінієм.

2. Експериментально вивчити термокінетику і механізми реакційної взаємодії, ініційовані контактним плавленням, в евтектичних і перитектичних системах.

3. Дослідити макрокінетику реакційного спікання композицій на основі металевих систем з добавками різної фізико-хімічної природи.

4. Створити керовану технологію реакційного спікання жароміцних дисперсно-зміцнених сплавів на основі ніхрому, їх термореакційної пайки і її практичної реалізації при розробці жароміцних конструкцій авіакосмічної техніки

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В якості досліджуваних модельних систем обирались реакційні суміші на основі систем нікель-алюміній, титан-алюміній, титан-нікель, нікель-олово, мідь-алюміній, мідь-олово. Зокрема, системи нікель-алюміній та титан-алюміній мають практичне значення при розробці технології отримання порошкових ніхромів. Для розуміння механізмів реакційного спікання шляхом експериментального дослідження кінетики ущільнення були обрані системи нікель-олово, мідь-алюміній, мідь-олово та інертні домішки оксиду ітрію і фториду кальцію.

2.1 Вихідні матеріали

Для приготування досліджуваних реакційних сумішей і розроблюваних сплавів ніхрому використовувались: порошки алюмінію розпиленого (АПП-4, ГОСТ 11069-74), нікелю карбонільного (ГОСТ 9722-79), хрому відновленого (ТУ 14-1-1474-75), титану електролітичного (ПТН-1 по ТУ 48-05-30-71), олова (марка ПО4 за ГОСТ 9723-73), міді електролітичної (ГОСТ 4960-2009), фториди кальцію і барію марки ЧДА, оксиди ітрію та цирконію (IV) ЧДА, нітрид кремнію синтезований.

2.2 Методика теоретичних досліджень термодинаміки на основі синергетичного підходу. Створення математичних моделей і комп'ютерне моделювання.

При дослідженні нерівноважних процесів застосовувались теоретичні методи. Найбільш повно використаний синергетичний підхід, оснований на локальному уявленні проточного реактору, в якості якого розглядається ділянка рідини, де реакційні процеси протікають в кінетичній області.

Розробка математичних моделей здійснювалася по принципу поступового ускладнення шляхом включення потоків та фізико-хімічних процесів в математичну форму опису відкритої системи, які з фізико-хімічних міркувань мали б відігравати ключову роль в термодинамічних процесах.

На кожному етапі ускладнення здійснювалося рішення математичної моделі для можливих точкових значень параметрів і на основі отриманих результатів і їх порівняння з характером експериментальних залежностей з'ясовувалося які фізичні чи хімічні процеси слід ще врахувати в моделі, а які виключити з неї чи скорегувати їх математичний опис.

По мірі ускладнення математичного опису фізичних та хімічних процесів у досліджуваній реакційній системі, аналітичне вирішення математичних моделей ставало дедалі складніше реалізувати. Тому в роботі для їх рішення використовувались чисельні методи, які є дуже зручними для реалізації на комп'ютері.

2.2.1 Числові методи та програмні засоби, що використовувались в роботі для рішення математичних моделей

Для рішення математичних моделей, що фігурують у розділі 3 даної роботи використовувались методи Ейлера та Рунге-Кутти.

Метод Ейлера використовувався у власноруч розробленому в середовищі Visual Basic 6.0 програмному забезпеченні призначеному для дослідження термодинамічної поведінки розглядуваних у роботі реакційних систем. Також цей метод використовувався в математичному пакеті MatLab 2015.

Метод Рунге-Кутти використовувався в математичному пакеті MathCad 14 і реалізовувався за допомогою вбудованої функції для рішення диференціальних рівнянь – rkfixed.

2.2.2 Опис розробленого програмного продукту для дослідження термокінетики реакційних процесів за їх математичними моделями

Розроблений у середовищі Visual Basic 6.0 програмний продукт дозволяє в графічному інтерфейсі (рисунок 2.1) вирішувати чисельними методами математичні моделі для фізико-хімічних процесів синтезу інтерметалідів та відображати результати у вигляді графічних кривих зміни концентрації та температури з частотою 0,001 с.

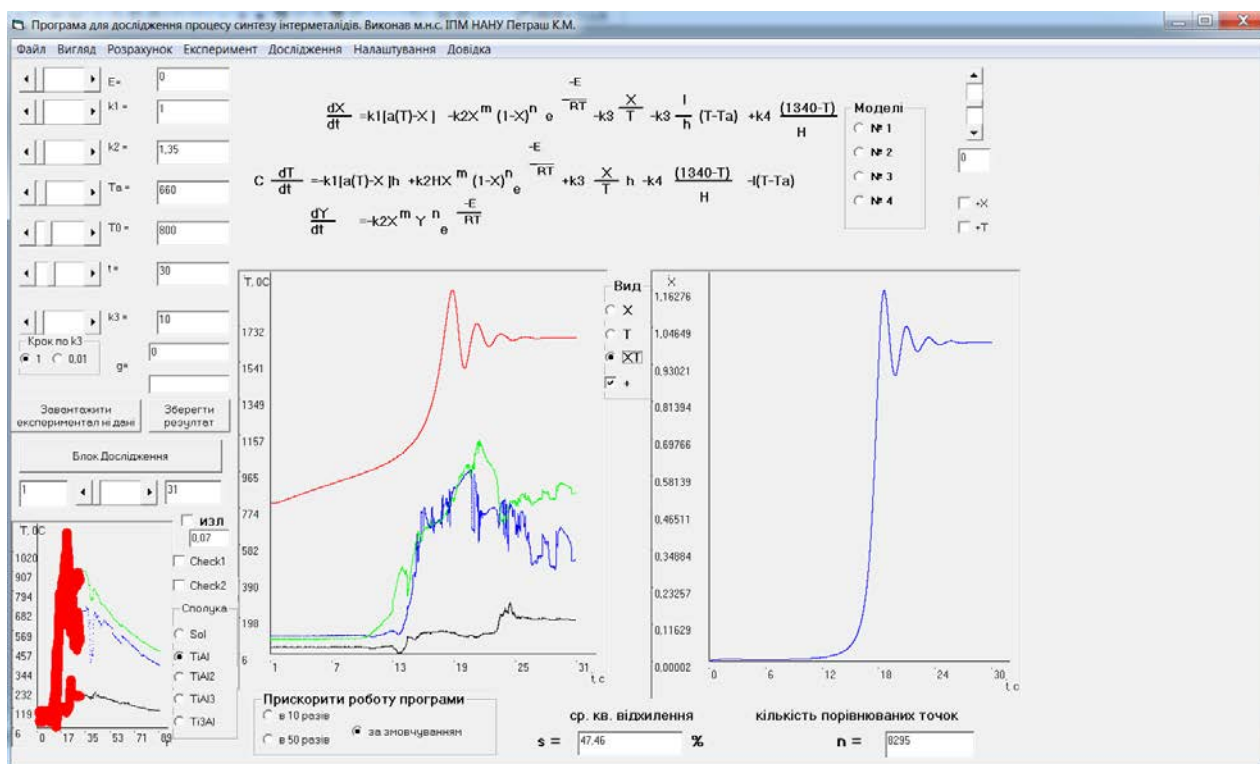
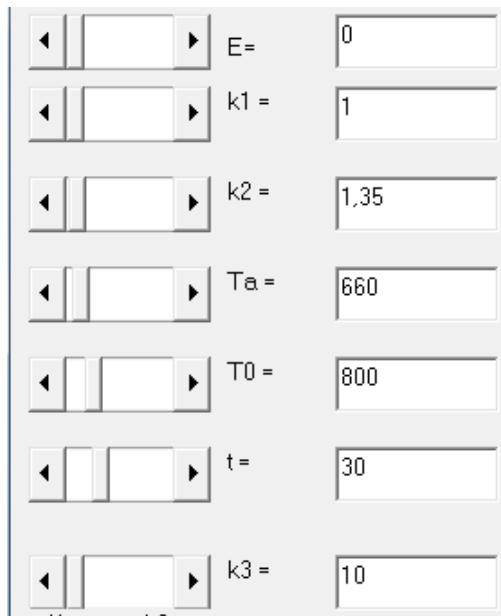


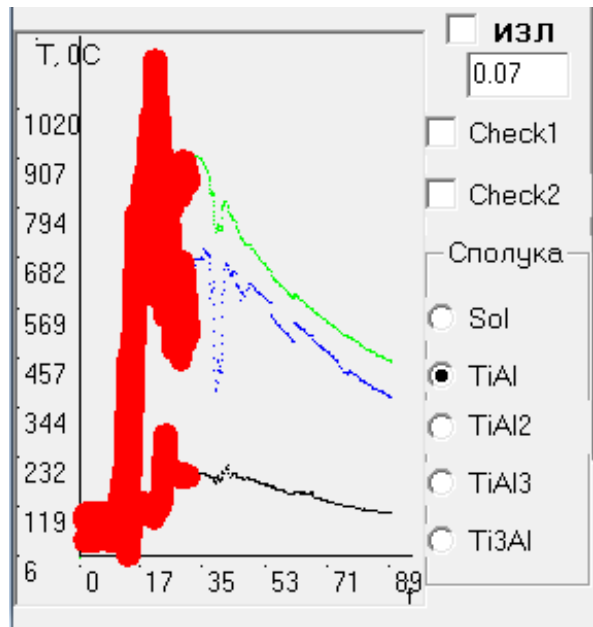
Рисунок 2.1 – Вигляд вікна розробленого програмного середовища

За допомогою відповідних бігунків у лівій частині вікна (рисунок 2.2, а) є можливість варіювати параметрами математичних моделей, відшукуючи ті, при яких термокінетика буде найбільш наближеною до бажаної чи експериментальної. Для наочності, у програмі передбачена можливість завантаження експериментальних термокінетичних кривих з dat-файлу та відображення їх як окремо у мініатюрному вигляді (рисунок 2.2, б), так і поряд з теоретичною кривою температури (рисунок 2.2, в) для наочного порівняння. Більш того, є можливість порівнювати криві на обраному

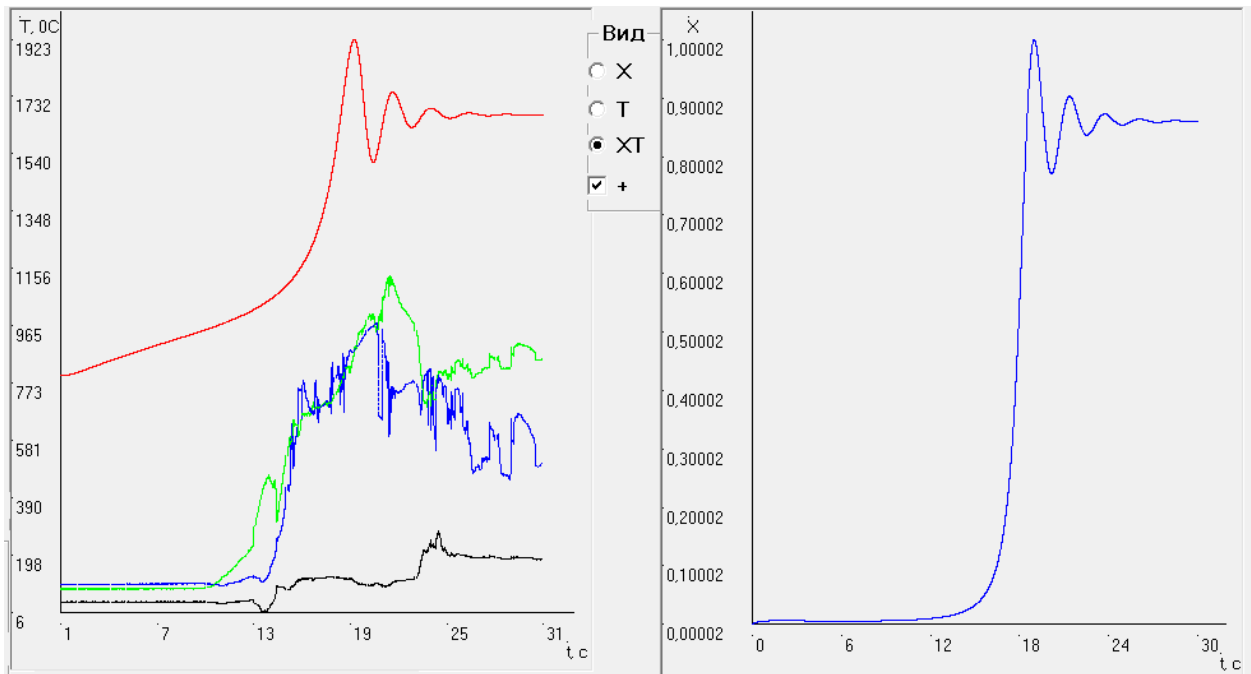
часовому інтервалі. Це дозволяє, наприклад, відображати лише той період процесу, де відбувається інтенсивний високоенергетичний реакційний процес, або ж термодинамічні коливання. При цьому зона відображення термодинамічних кривих зафарбовується на мініатюрному графіку, для наочності, в червоний колір.



а



б



в

а, б, в – фрагменти вікна програми

Рисунок 2.2 – Інтерфейс розробленого програмного середовища

Поряд з кривими зміни температури, відображається на графіку праворуч у вікні і зміна концентрації розчиненого реакційного тугоплавкого компоненту (рисунок 2.2, в), що дає змогу оцінювати і концентраційні зміни в модельній системі. Ця можливість є дуже корисною, адже експериментальним шляхом дуже складно слідкувати з великою частотою за зміною концентрації.

Усі отримані в програмі результати є можливість зберегти у відповідних текстових файлах для подальшого їх опрацювання, у разі необхідності, в інших програмах, таких як Origin, MathCad, MatLab та ін.

Потенціал розробленого програмного продукту є достатньо глобальним для використання в задачах, пов'язаних з дослідженням процесів синтезу інтерметалідів. Зокрема, є можливість обирати вид інтерметаліду, що утворюється та спосіб теплообміну системи за навколишнім середовищем (рисунок 2.2, б). Також закладено основу для можливості розрахунку інших реакційних систем, окрім обраної Ti-Al. Зокрема, успішно було отримано термодинамічні криві та опубліковано в авторитетних наукових журналах процеси в системі Ni-Al, графічні результати чого представлено в розділі 3 на рисунках 3.35-3.36.

Програмний код наведено в додатку А.

2.3 Експериментальні методи дослідження термодинаміки реакційних процесів із застосуванням системи високошвидкісного моніторингу і запису локальної температури

Вивчення термодинаміки реакційної взаємодії за участю рідкої фази здійснювалося в трубчатій печі опору при градієнтному нагріві з боку торця циліндричних зразків діаметром 10 мм та довжиною 12-15 мм. Ініціювання реакції проводилось при заданій ізотермічній температурі печі, яка перевищувала чи була близькою до температури плавлення найбільш легкоплавкої евтектики чи перитектики.

Зразки, що використовувались при дослідженні, були спресовані в сталій прес-формі на прецизійному механічному пресі з двостороннім прикладенням навантаження на торцях до досягнення відносної густини не меншої 90%. Термопари Х-А встановлювалися в отвори зразка і розміщувалися вздовж нього з кроком 4 мм одна від одної. Перша термопара встановлювалася на відстані 2 мм від поверхні нагріву.

Реєстрація зміни температури реакційної системи здійснювалася за допомогою швидкодіючої комп'ютеризованої системи запису сигналів на основі аналогово-цифрового перетворювача (АЦП) з частотою 80 кГц. Після перетворення реальна частота запису сигналів від термопар складала 1 кГц. При цьому інформація одночасно відображалася на моніторі в координатах час-температура, що дозволяло безпосередньо спостерігати, а при необхідності, і керувати процесом нагріву.

2.4. Технологічний процес отримання жаростійкого і жароміцного сплаву на основі ніхрому

Вихідні суміші з чистих компонентів готувались шляхом перемішування в ексцентриковому змішувачі протягом 6 годин разом з кулями зі сталі ШХ15. Для усунення неоднорідності шихти при змішуванні додавалось 0,05% гліцерину.

Пресування зразків і дослідження їх ущільнення, як модельних реакційних композицій так і сплавів на основі ніхрому, здійснювалося із використанням сталюї циліндричної нероз'ємної пресформи і пресу ПСУ-50. Зразки пресувалися із двостороннім прикладенням навантаження при співвідношенні висоти їх висоти до діаметру 0,5.

Спікання зразків проводилось в печі СНОЛ 7,2/1300 або у вакуумній печі СНВ-1 3 1 / 16И1.

2.5 Методи дослідження структури, фазового і хімічного складу матеріалу, його жаростійкості, механічних і функціональних властивостей

2.5.1 Метод оптичної металографії

Вивчення мікроструктури здійснювалося на сучасному металографічному мікроскопі Ulab CE MET-4T зі збільшенням до $1600\times$. Досліджуваний зразок поміщали в об'єктив і, за допомогою підключеної до комп'ютера камери, певна його ділянка відображалася на екрані монітору в заданому збільшеному масштабі. Шліфи для проведення металографічного аналізу готувалися традиційним способом з такою послідовністю операцій:

- 1) Шліфування плоскої поверхні зразка на наждачному папері різної зернистості (від більшої до меншої);
- 2) Поліровка відшліфованих зразків наждачною пастою;
- 3) Травлення в середовищі складу: $4\text{г CuSO}_4 + 20\text{ мл HCl} + 20\text{ мл H}_2\text{O}$.

2.5.2 Дослідження мікроструктури і фазового складу

Фазовий склад досліджуваних спечених зразків визначали за традиційними методиками, добре описаними в літературі [63, 64] на дифрактометрі «Дрон-3» в $\text{Co-K}\alpha$ -випромінюванні. Роботу проводили при анодному струмі 35 мА і напрузі 35 кВ. Дифрактограми для визначення фазового складу зразків знімали в інтервалі кутів $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$. За допомогою електронної бази ICDD PDF-2 проводилась їх розшифровка.

2.5.3 Методика визначення густини заготовок

В переважній більшості випадків густина спресованих зразків та спечених заготовок визначалась шляхом ділення маси зразків, виміряної з точністю до однієї десятитисячної грама на їх об'єм, розрахований за

геометричними розмірами, заміряними мікрометром з точністю до однієї соті міліметра.

У випадках, що потребували підвищеної точності або при ускладненій геометричній формі після спікання, густина заготовок визначалася гідростатичним зважуванням за ГОСТ-25281-82.

2.5.4 Дослідження механічних властивостей матеріалів

Дослідження механічних властивостей матеріалів при кімнатних і підвищених температурах в повітряному середовищі проводилось на установці 1236U10 виробництва НИКИНП (до 800 °С) та у вакуумі на установці 1246 НИКИНП (до 1200 °С). Випробування на установках проводились за ГОСТ 1497-84 (ИСО 6892-84, СТ СЭВ 471-88).

Визначення характеристик опору утомленості здійснювалося на віброелектродинамічному стенді ВЭДС-200А-М1 за ГОСТ 25.502 – 79.

2.5.5 Дослідження функціональних властивостей розроблюваних матеріалів. Дослідження циклічної жаростійкості

Проводилось за температурі 1200 °С в печі СНОЛ 7,2/1300 при атмосферному тиску в повітряному середовищі. Зразки поміщали в розігріту до 1200 °С піч. Час витримки складав 20 хвилин за цикл. Відлік часу здійснювався з моменту досягнення температури в печі 1200 °С.

Після протікання вказаного часу зразки виймалися та охолоджувалися на повітрі при кімнатній температурі (від 11 до 25 °С). Потім проводилось зважування на аналітичних вагах з точністю 0,0001 г.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОКІНЕТИКИ РЕАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ПЕРИТЕКТИЧНИХ І ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМАХ

Нещодавні досягнення в області експериментального і теоретичного вивчення кінетики гетерогенних процесів у порошкових реагуючих системах дозволили суттєво просунутися у вирішенні проблеми створення матеріалів, що самоорганізуються, технологій реакційного спікання, синтезу неорганічних сполук, безшовної пайки та сварки [53]. Подальший розвиток неформальної кінетики гетерогенних процесів, без сумніву, є ключем до створення нових керованих нерівноважних технологій і нового покоління матеріалів, а також до розробки основ прогнозування поведінки виробів із них в екстремальних умовах експлуатації.

В основі розвитку опису фізико-хімічної кінетики гетерогенних систем лежить ієрархічний принцип. Він полягає у послідовному переході від локального мікроскопічного опису до макроскопічного, як суперпозиції процесів тепло- і масопереносу. Найбільш плідно в теоретичному плані розвивається локальна кінетика гетерогенних порошкових реагуючих систем [31, 50, 53]. Вона основана на представленні відкритих систем у вигляді проточного реактора і синергетичному підході.

Для встановлення можливих ситуацій при реакційній взаємодії, ініційованій контактним плавленням, необхідно оцінити вклад окремих процесів і їх кінетичних параметрів, а також змін деяких констант, що залежать від температури, на термokinетичну поведінку системи. Це дозволить встановити області безпечного проведення процесу реакційного спікання і синтезу інтерметалідів.

3.1 Особливості змодельованої поведінки реакційної системи при врахуванні залежності зміни рівноважної концентрації тугоплавкого компоненту в розплаві від температури

Отримання сплавів з чистих компонентів, синтез сполук заданого складу, реакційне спікання композиційних матеріалів, пайка, зварювання та ряд інших технологічних процесів, при протіканні яких спостерігається поява рідкої фази в результаті контактного плавлення компонентів в системах, де, до того ж, відбуваються екзотермічні реакції утворення сполук, приховують у собі певні труднощі, обумовлені, насамперед, складною термодинамічною поведінкою. Вона, в свою чергу, визначається конкуренцією процесів плавлення, реакцій утворення хімічних сполук і теплообміном з навколишнім середовищем [50, 52]. В більшості випадків вказані технологічні процеси мають неізотермічний характер. Неізотермічність технології може призводити до небажаних наслідків, серед яких неконтрольована якість отриманого продукту (неповна гомогенізація і синтез), псування технологічного обладнання через перегрів чи переохолодження, викид компонентів з високою пружністю парів, а також може спостерігатися явище теплового вибуху.

При розробці оптимальної технології вище наведених процесів доводиться проводити велику кількість дорогих і тривалих експериментальних досліджень, які не завжди призводять до бажаного результату. При цьому до даного часу теоретичні розробки цих процесів знаходяться на рівні формального опису, що не дозволяє досягти принципового прогресу.

Однією зі спроб математичного опису процесів, що відбуваються в таких системах, стала термодинамічна модель процесу синтезу сполуки з прихованим максимумом [31]. У ній система розглядається у вигляді проточного реактора ідеального змішування, вигляд якого схематично представлено на рисунку 3.1 для системи Ti-Al.

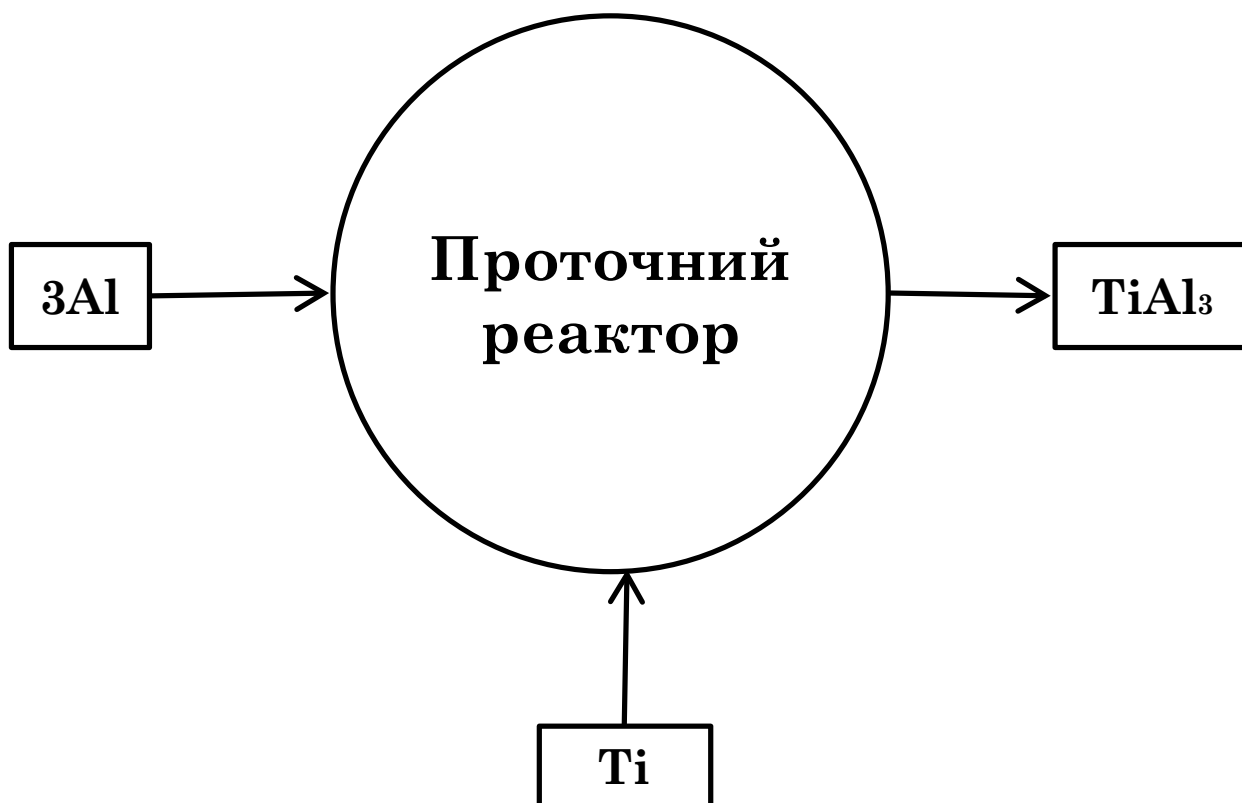


Рисунок 3.1 – Спрощене схематичне представлення процесу синтезу інтерметалідів у вигляді проточного реактора ідеального змішування

Тобто, у якості проточного реактора розглядається середовище, в якому масоперенос здійснюється усіма можливими механізмами. Як правило, таким середовищем є газ чи рідина, у яких наряду з дифузією, конвекційним тепломасопереносом і протіканням реакцій в кінетичній області спостерігається конкуренція цих процесів. Її результатом є нелінійний закон масо- і тепло переносу.

Спершу моделі нерівноважних гетерогенних процесів будувалися на основі лінійної апроксимації [31]. Аналітичне рішення моделі в роботі [31] дозволило встановити декілька різних типів термодинамічної поведінки в залежності від початкових умов і керуючих параметрів системи.

В даній роботі представлений уточнений варіант моделі з урахуванням залежності рівноважної концентрації тугоплавкого реакційного компоненту від температури [65]. Термодинамічна модель при цьому матиме вигляд системи двох диференціальних рівнянь (3.1), (3.2):

$$\dot{X} = k_1(a(T) - X) - k_2X - k_3 \frac{l}{h}(T - T_a) \quad (3.1)$$

$$C\dot{T} = -k_1(a(T) - X)h + k_2XH + g - l(T - T_a) \quad (3.2)$$

де X – фактична концентрація розчиненого тугоплавкого компонента в рідкому розплаві, $a(T)$ – його рівноважна концентрація в розплаві залежно від поточної температури, k_1 і k_3 – константи швидкостей розчинення та кристалізації тугоплавкого компонента, відповідно, k_2 – константа швидкості екзотермічної реакції синтезу інтерметаліду, h – ентальпія розчинення твердого тугоплавкого компонента в розплаві, H – ентальпія реакції синтезу, C – теплоємність, l – коефіцієнт теплопровідності, T – температура, T_a – температура оточуючого середовища (зазвичай печі).

Рівняння (3.1) враховує зміну концентрації одного з компонентів в умовах колективного впливу трьох процесів. Перший із них описується членом рівняння $k_1(a(T) - X)$ і визначає швидкість переходу твердого тугоплавкого компонента в перитектичну рідину. Другий k_2X власне являє собою швидкість утворення хімічної сполуки (інтерметаліди), а третій $k_3 \frac{l}{h}(T - T_a)$ – швидкість виділення тугоплавкого компонента із розчину шляхом кристалізації.

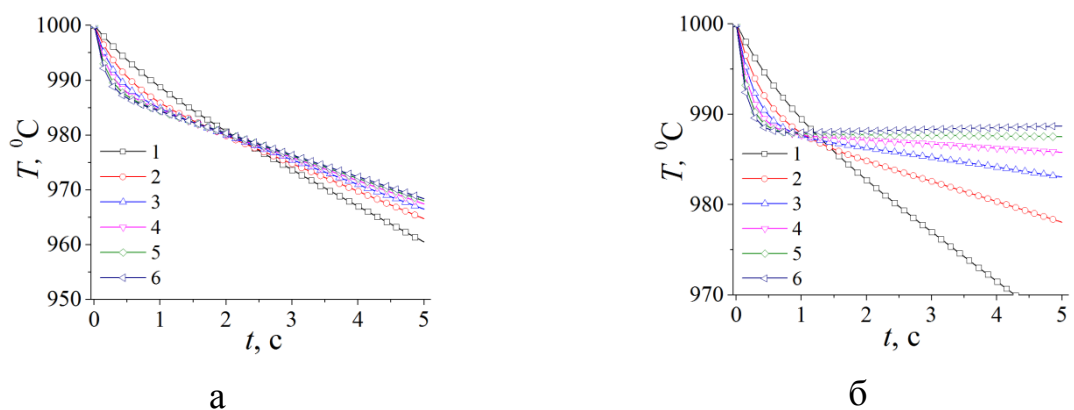
Рівняння (3.2), по суті, описує тепловий баланс в рідині, де відбувається хімічна реакція, і враховує теплообмін між навколишнім середовищем та реакційною системою. Таким чином, модель (3.1), (3.2) розглядає об'єм реакційної рідини як відкриту систему типу проточного реактора ідеального змішування.

Константи швидкостей розчинення, реакції синтезу і кристалізації в загальному випадку є функціями температури $k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$. Однак через малу їх варіацію δk_i при високих температурах вони можуть розглядатися як постійні величини.

Зрозуміло, що числові значення всіх фізичних параметрів моделі (3.1), (3.2) є різними для різних перитектичних систем і умов проведення експерименту.

Функція рівноважної концентрації $a(T)$ визначалась на основі експериментальних даних рівноважної діаграми стану досліджуваної евтектичної чи перитектичної системи. У якості модельної системи задля дослідження всіх можливих варіантів термокінетичної поведінки була обрана перитектична система титан-алюміній. Рівноважна концентрація титану $a(T)$ в розплаві алюмінію є нелінійною функцією температури [32]. Нелінійність цієї функції посилює нелінійність системи диференціальних рівнянь термокінетичної моделі процесу (3.1), (3.2), що значно ускладнює отримання рішення даної системи аналітичними методами. Тому в подальшому у якості основних методів рішення таких систем використовувалися чисельні методи, а саме, метод Ейлера та Рунге-Кутти [66].

Теоретичне дослідження термокінетичної еволюції процесів контактного плавлення та ініційованого ним синтезу проміжної сполуки проводилось шляхом рішення моделі (3.1), (3.2) при різних можливих значеннях тих чи інших її параметрів [67]. Результати розрахунку, що відображають варіанти термокінетичних залежностей для різних значень констант швидкостей процесів представлені на рисунках 3.2-3.3.



а – $k_2 = 0,05$; б – $k_2 = 0,1$

Рисунок 3.2 – Термокінетика контактної взаємодії в системі Ti-Al при: $k_1 = 1, 2, \dots, 6$ (криві 1-6 відповідно) та $k_3 = 1$

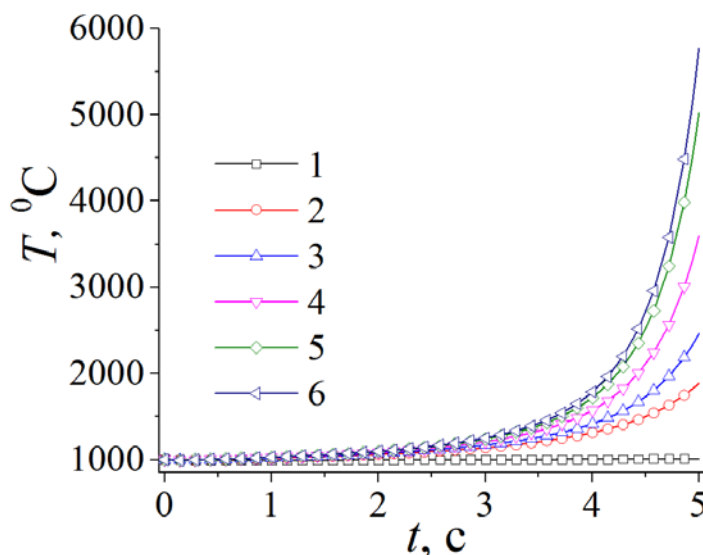


Рисунок 3.3 – Термокінетика початкової стадії контактної взаємодії в системі Ti-Al при: $k_1 = 1, 5, 7, 11, 17, 21$ (криві 1-6 відповідно), $k_2 = 0,5$ і $k_3 = 1$

Отримані термокінетичні залежності відображають реальну фізико-хімічну природу процесів. Особливо це проявляється на ранніх стадіях. Характерним є існування латентного періоду (рисунок 3.2 б), коли температура падає до певного значення, після чого починає підійматися [68].

Данні результати показують синергетичний характер теплової поведінки реакційної системи, що є наслідком конкуренції, принаймні, на початковій стадії, двох процесів: плавлення з подальшим розчиненням тугоплавкого компонента в перитектичній рідині, що відбувається з поглинанням тепла та екзотермічної реакції синтезу інтерметаліду [69].

При зменшенні константи швидкості реакції також спостерігається існування видимого періоду розсіювання енергії (рисунок 3.2, а) у зв'язку з домінуючим на першій стадії процесом розчинення.

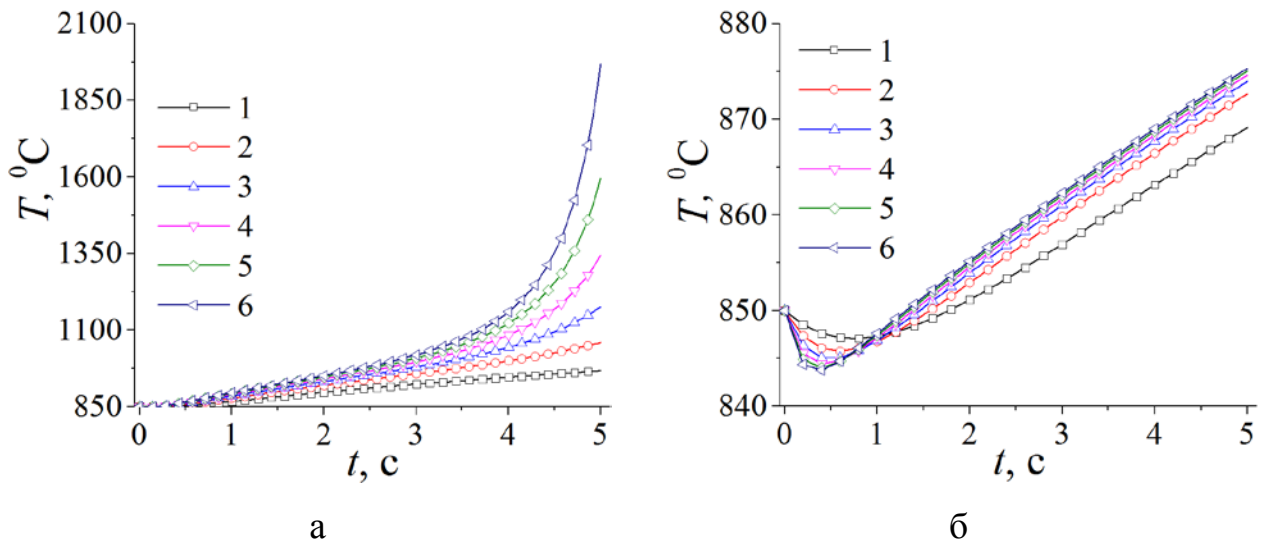
Зі збільшенням швидкості реакції синтезу спостерігається суттєве підвищення температури розплаву (рисунок 3.3) і, звичайно, зростає і концентрація розчиненого титану у зв'язку з ростом її рівноважного значення. Таким чином, можна стверджувати, що змінюючи швидкості процесів розчинення твердого компонента в розплаві і реакції синтезу можна керувати термокінетичною поведінкою системи [70-71].

Аналіз отриманих термокінетичних залежностей дозволяє зробити висновок про виявлення принципово нового механізму протікання стадії самозагострення екзотермічної реакції, обумовленого нелінійною залежністю зміни рівноважної концентрації розчиненого тугоплавкого компонента в рідкому перитектичному розплаві.

3.2 Дослідження спільного впливу температур ініціювання і зовнішнього середовища, констант швидкостей фізико-хімічних процесів на термокінетичну поведінку реакційної системи в області контактного плавлення

Проведені вище на основі моделі (3.1), (3.2) дослідження термокінетичної поведінки системи за допомогою варіювання лише кінетичних параметрів взаємодії дозволили отримати характерні залежності зміни температури, що спостерігались і експериментально [54]. Однак, не менш важливим є дослідження впливу початкових умов процесу на характер траєкторії зміни температур і концентрацій. Однак в цих дослідженнях величина константи кристалізації k_3 була прирівняна до нуля для чіткішого розуміння конкуренції між ендотермічними процесами розчинення та екзотермічними реакційними процесами.

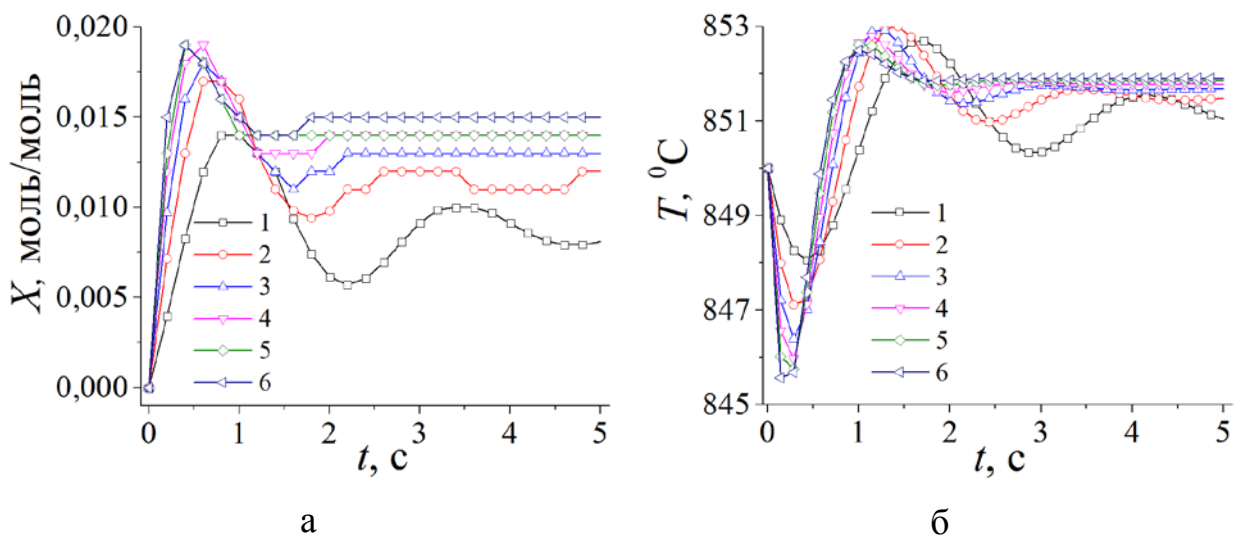
При вивченні ж сукупного впливу трьох констант швидкостей процесів: було виявлено, що різні їх значення дають різні характери термокінетичних залежностей. Може спостерігатися як найбільш поширена поведінка системи, що проявляється у вигляді лінійного росту температур (рисунок 3.4, б), так і різкий підйом температури, відомий в порошковій металургії як тепловий вибух (рисунок 3.4, а).



а – $k_2 = 1$; б – $k_2 = 0,1$

Рисунок 3.4 – Термокінетика контактної взаємодії в системі Ti-Al при: $k_1=1, 2, \dots, 6$ (криві 1-6 відповідно) і $k_3 = 1$

Також можлива поява в системі різних за частотою та амплітудою термокінетичних коливань, як концентрації (рисунок 3.5, а), так і температури (рисунок 3.5, б).



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.5 – Зміна концентрації титану і температури перитектичної рідини за часом при: $k_1=1, 2, \dots, 6$ (криві 1-6 відповідно), $k_2 = 0,1$, $k_3 = 100$

У зв'язку зі значним впливом констант швидкостей протікання процесів на характер термодинамічної поведінки реакційних систем постає задача дослідження характеру поведінки розглядуваної системи, як модельної, при всій множині можливих значень констант швидкостей процесів. Зокрема, було поставлено задачу вивчити сукупний вплив значень констант швидкостей процесів розчинення і хімічної реакції на виникнення термодинамічних коливань в системі. Для цього на область можливих значень k_1 і k_2 було накладено уявну сітку, у вузлах якої для кожної пари значень констант k_1 і k_2 та фіксованого значення усіх інших параметрів вирішувалась математична модель (3.1), (3.2) і підраховувалась кількість коливань, що за розрахунками виникали в системі на протязі певного проміжку часу [72].

Результати, представлені на рисунках 3.6 – 3.7, являють собою поверхні в координатах k_1 , k_2 , що відображають кількість коливань в системі за проміжок часу 5 с при постійних значеннях температур ініціювання та зовнішнього середовища рівних 850 °С.

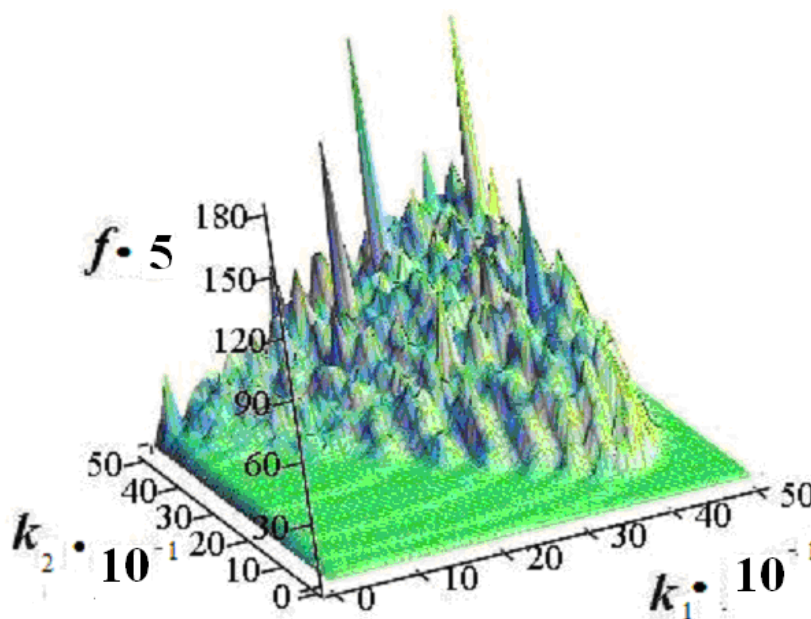


Рисунок 3.6 – Поверхня відображення кількості коливань в системі за час 5 с при: $k_1 = 0,1, 0,2, \dots, 5$, $k_2 = 0,1, 0,2, \dots, 5$, $k_3 = 10$

З отриманих результатів випливає, що коливання в досліджуваній реакційній системі можуть спостерігатися при співвідношенні констант $k_3 > k_1$. Сумісне зростання величин констант швидкостей реакції k_2 та кристалізації k_3 призводить до збільшення частоти коливань в системі, а зростання константи швидкості розчинення k_1 веде до протилежних результатів.

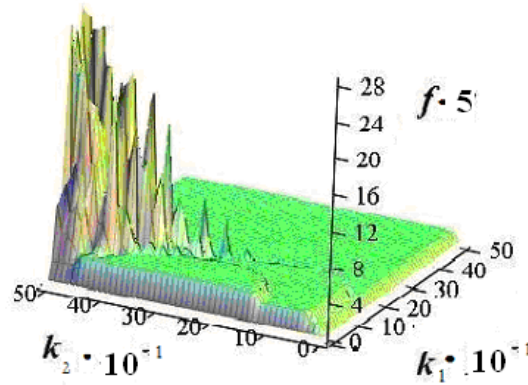


Рисунок 3.7 – Поверхня відображення кількості коливань в системі за час 5 с при: $k_1 = 0,1, 0,2, \dots, 5$, $k_2 = 0,1, 0,2, \dots, 5$, $k_3 = 4$

В рамках дослідження також було вивчено вплив значень температур ініціювання T_0 і зовнішнього T_a при постійних значеннях констант швидкостей процесів рівних $k_1=1$, $k_2=1$, $k_3=1$ на характер поведінки реакційної системи (рисунок 3.8).

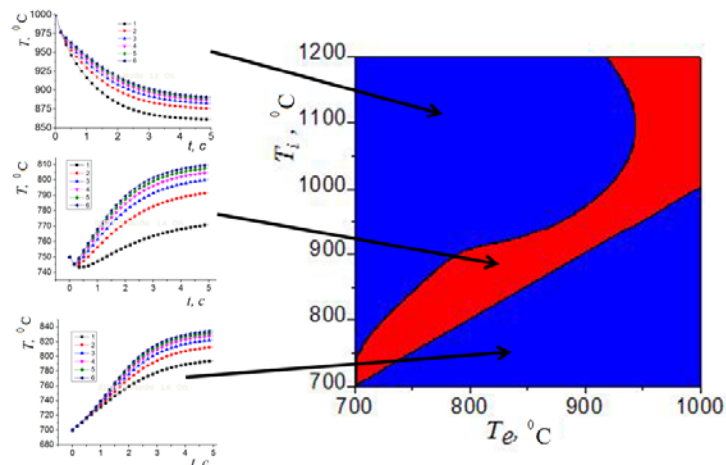


Рисунок 3.8 – Області характерних термокінетичних траєкторій в інтервалах значень температур ініціювання і зовнішнього середовища при $k_1=1, 2, \dots, 6$ і $k_2=k_3=1$

Отримані результати показали, що температури ініціювання і зовнішнього середовища не впливають на виникнення термодинамічних коливань в системі, однак ці величини визначають ту чи іншу траєкторію процесу [73].

Зрозуміло, що для глибшого розуміння природи досліджуваних процесів в порошкових сумішах необхідно враховувати значно більше факторів і процесів. Тому наведена модель може мати велику кількість модифікацій в залежності від того, які саме процеси дослідники вважатимуть найбільш значущими в кожному конкретному випадку.

3.3 Термодинаміка процесів взаємодії в системі титан-алюміній поблизу температур прихованого максимуму

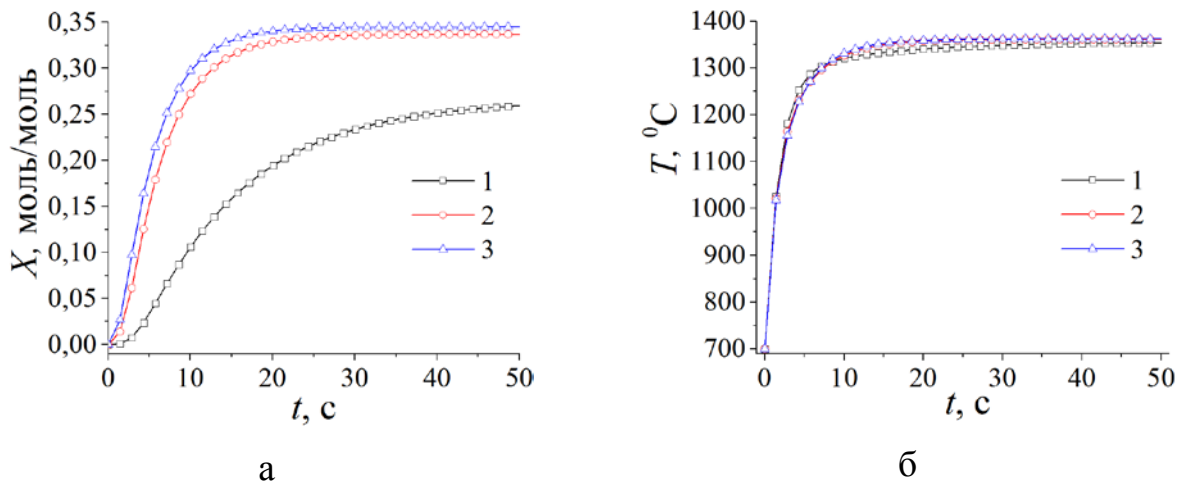
Фізико-хімічна модель (3.1), (3.2) реакційної взаємодії в перитектичній системі описує дуже віддалений від стану рівноваги процес. Без розуміння загальної природи реакційної взаємодії в усіх її проявах, практично неможливо емпіричними методами вирішити питання створення безпечної технології високотемпературного синтезу сполук. У всякому випадку, основною причиною самозагострення реакційного процесу є сама екзотермічна реакція. Тому для її теплової компенсації має протікати співрозмірний ендотермічний процес, який поглинув би надлишкову кількість теплової енергії. Таким процесом може бути реакція розкладу утвореної інтерметалічної сполуки при температурі, що знаходиться вище перитектичної точки [74]. Для математичного моделювання усього цього в модель (3.1), (3.2), що описує поведінку системи Ti-Al, було введено член, відповідальний за розклад і кристалізацію сполуки поблизу температури перитектичного перетворення сплаву:

$$\dot{X} = k_1[a(T) - X] - k_2X - k_3 \frac{l}{h}(T - T_a) + k_4 \frac{(1340 - T)}{H} \quad (3.3)$$

$$CT\dot{T} = -k_1[a(T) - X]h + k_2XH - l(T - T_a) - k_4(1340 - T)H \quad (3.4)$$

де k_4 – константа швидкості перитектичного розкладу інтерметаліду.

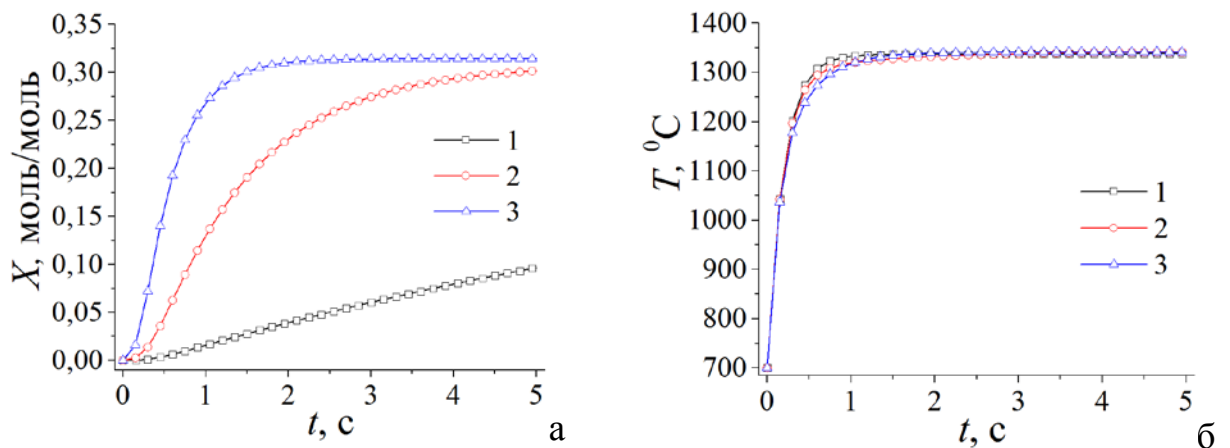
Рішення моделі (3.3), (3.4) для деяких обраних значень параметрів представлено на рисунках 3.9-3.13.



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

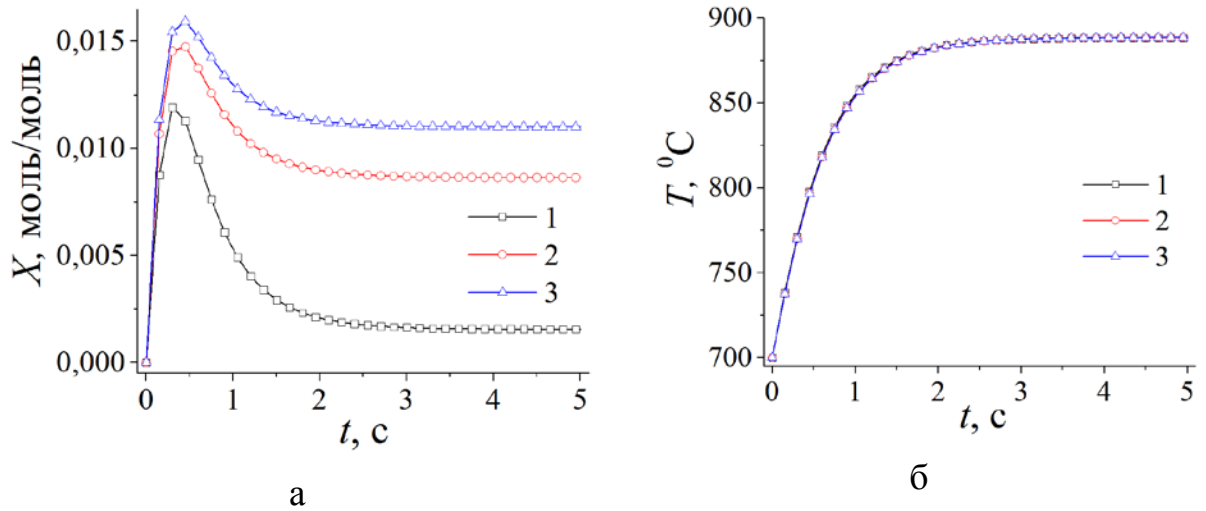
Рисунок 3.9 – Зміна концентрації титану та температури перитектичної рідини за часом при значеннях: $k_1 = 0,1, 1, 10$ (криві 1-3 відповідно), $k_2 = 0,01$, $k_3 = 0,1$, $k_4 = 0,0001$, $T_0 = 700$ °C, $T_a = 700$ °C

Вони являють собою траєкторії зміни концентрації і температури за часом при різних значеннях констант швидкостей процесів, що відбуваються в реакційній системі і фіксованих інших параметрах моделі.



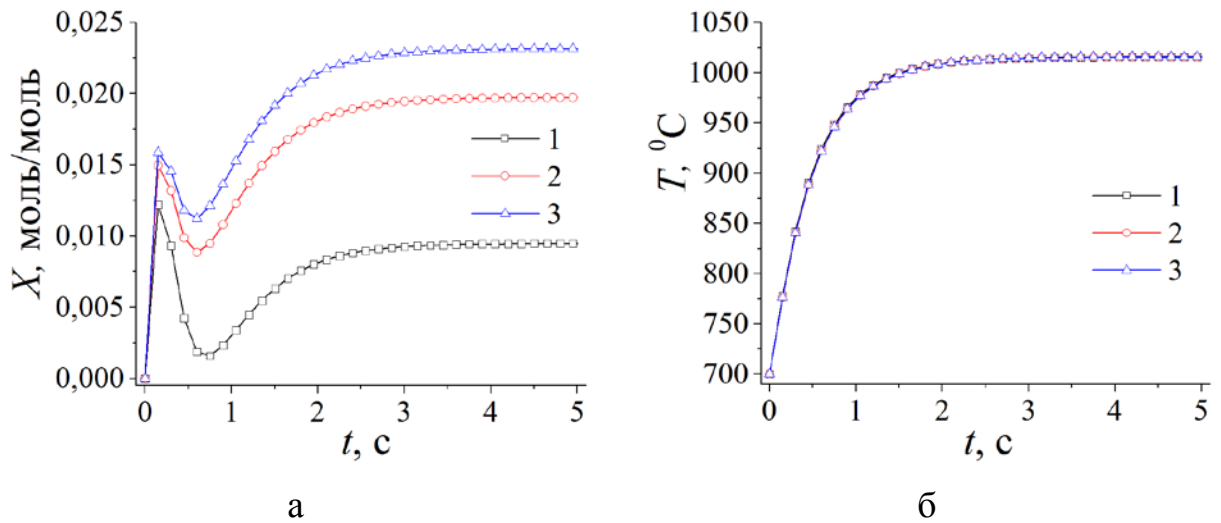
а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.10 – Зміна концентрації титану та температури перитектичної рідини за часом при значеннях: $k_1 = 0,1, 1, 10$ (криві 1-3 відповідно), $k_2 = 0,01$, $k_3 = 0,1$, $k_4 = 0,001$, $T_0 = 700$ °C, $T_a = 700$ °C



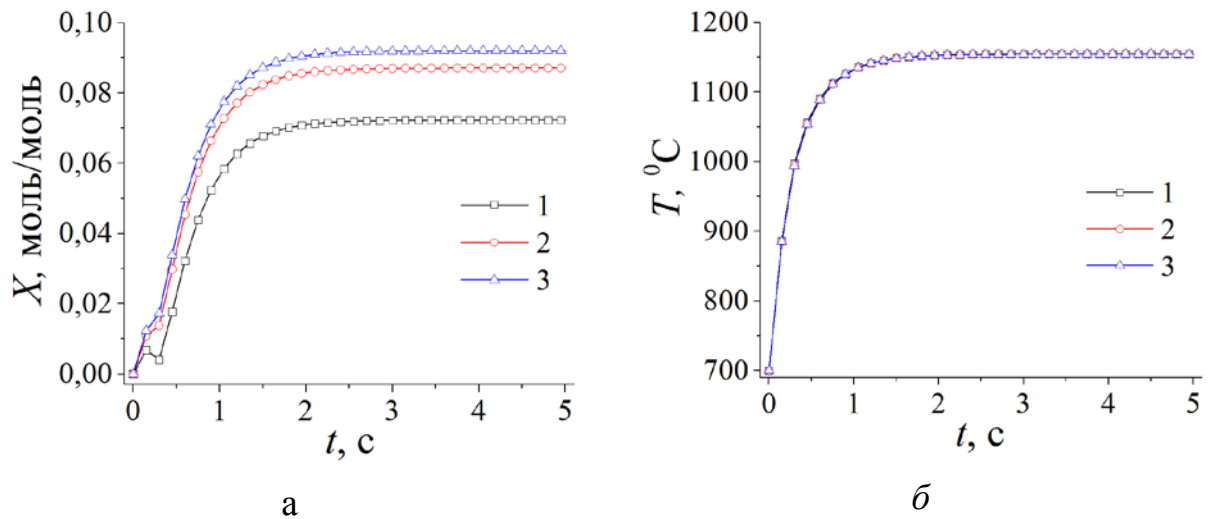
а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.11 – Зміна концентрації титану та температури перитектичної рідини за часом при значеннях: $k_1 = 30, 60, 90$ (криві 1-3 відповідно), $k_2 = 0,01$, $k_3 = 30$, $k_4 = 0,0001$, $T_0 = 700$ °C, $T_a = 700$ °C



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.12 – Зміна концентрації титану та температури перитектичної рідини за часом при значеннях: $k_1 = 30, 60, 90$ (криві 1-3 відповідно), $k_2 = 0,01$, $k_3 = 30$, $k_4 = 0,0002$, $T_0 = 700$ °C, $T_a = 700$ °C

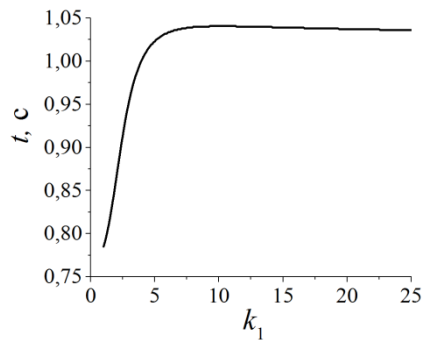


а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

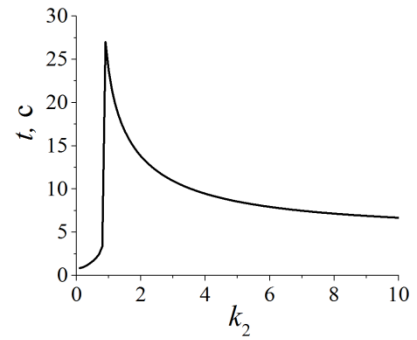
Рисунок 3.13 – Зміна концентрації титану та температури перитектичної рідини за часом при значеннях: $k_1 = 30, 60, 90$ (криві 1-3 відповідно), $k_2 = 0,01$, $k_3 = 30$, $k_4 = 0,0005$, $T_0 = 700$ °C, $T_a = 700$ °C

Із залежностей, відображених на рисунках 3.9-3.13, видно, що швидкість виходу процесів у стаціонарний режим змінюється зі зміною констант, які фігурують в моделі (3.3), (3.4). І саме швидкість виходу процесів в стаціонарний режим є такою характеристикою, що являє, в першу чергу, технологічний інтерес. Адже в реальних системах, де немає приходу речовини ззовні, ця величина є, по суті, часом проходження процесу реакційного спікання. В свою чергу, вона залежить від значень сукупності параметрів, які впливають на нею у тій чи іншій мірі. В даному випадку, представляє інтерес вивчення впливу констант швидкостей фізико-хімічних процесів k_1 , k_2 , k_3 , k_4 на швидкість виходу системи в стаціонарний режим. Для дослідження цього впливу було розроблено підпрограму, за допомогою якої для діапазону значень однієї чи пари констант вирішувалася математична модель (3.3), (3.4) і, одночасно, зафіксовувався час виходу системи в стаціонарний режим при кожному окремому точковому значенні констант з указанного діапазону.

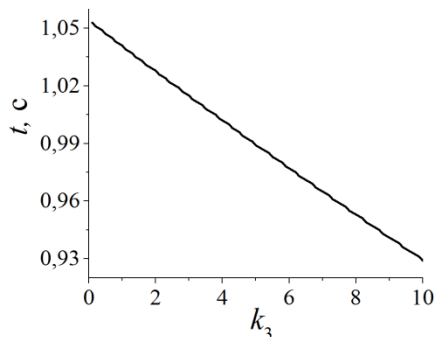
Отримані результати представлені нижче у вигляді графіків (рисунки 3.14) для випадку варіювання значень однієї константи та поверхонь (рисунки 3.15) у разі варіювання значень двох констант.



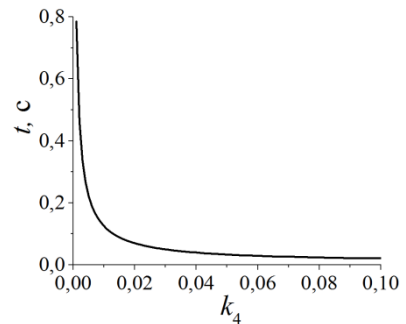
а



б



в



г

а – $k_1 = 1, 1,01, \dots, 25, k_2 = 0,01, k_3 = 1, k_4 = 0,001$;

б – $k_1 = 1; k_2 = 0,1, 0,2, \dots, 10, k_3 = 1, k_4 = 0,001$;

в – $k_1 = 10, k_2 = 0,01, k_3 = 0,1, 0,2, \dots, 10; k_4 = 0,001$;

г – $k_1 = 1, k_2 = 0,01, k_3 = 1, k_4 = 0,001, 0,002, \dots, 0,1$

Рисунок 3.14 – Залежність часу виходу системи в стаціонарний режим від значень констант швидкостей

Дослідження впливу окремо взятих констант на час виходу системи в стаціонарний режим (рисунки 3.14, г) показує, що зростання значень константи k_4 має найбільший вплив на швидкість досягнення системою рівноваги і характеризується гіперболічною залежністю.

Зростання значень константи k_3 також прискорює процес виходу системи в стаціонарний режим, однак, набагато повільніше, про що свідчить лінійна залежність (рисунки 3.14, в).

Константа розчинення k_1 , зростаючи в діапазоні малих значень, навпаки, збільшує час виходу системи в стаціонарний режим. Однак, починаючи з певної величини (у даному випадку ≈ 5), практично не змінює його (рисунок 3.14, а). Це пояснюється тим, що при більших значеннях константи k_1 швидкість розчинення тугоплавкого компонента в розплаві досягає таких величин, які дозволяють підтримувати його концентрацію на сталому рівні при фіксованих вказаних значеннях інших параметрів, що фігурують в моделі.

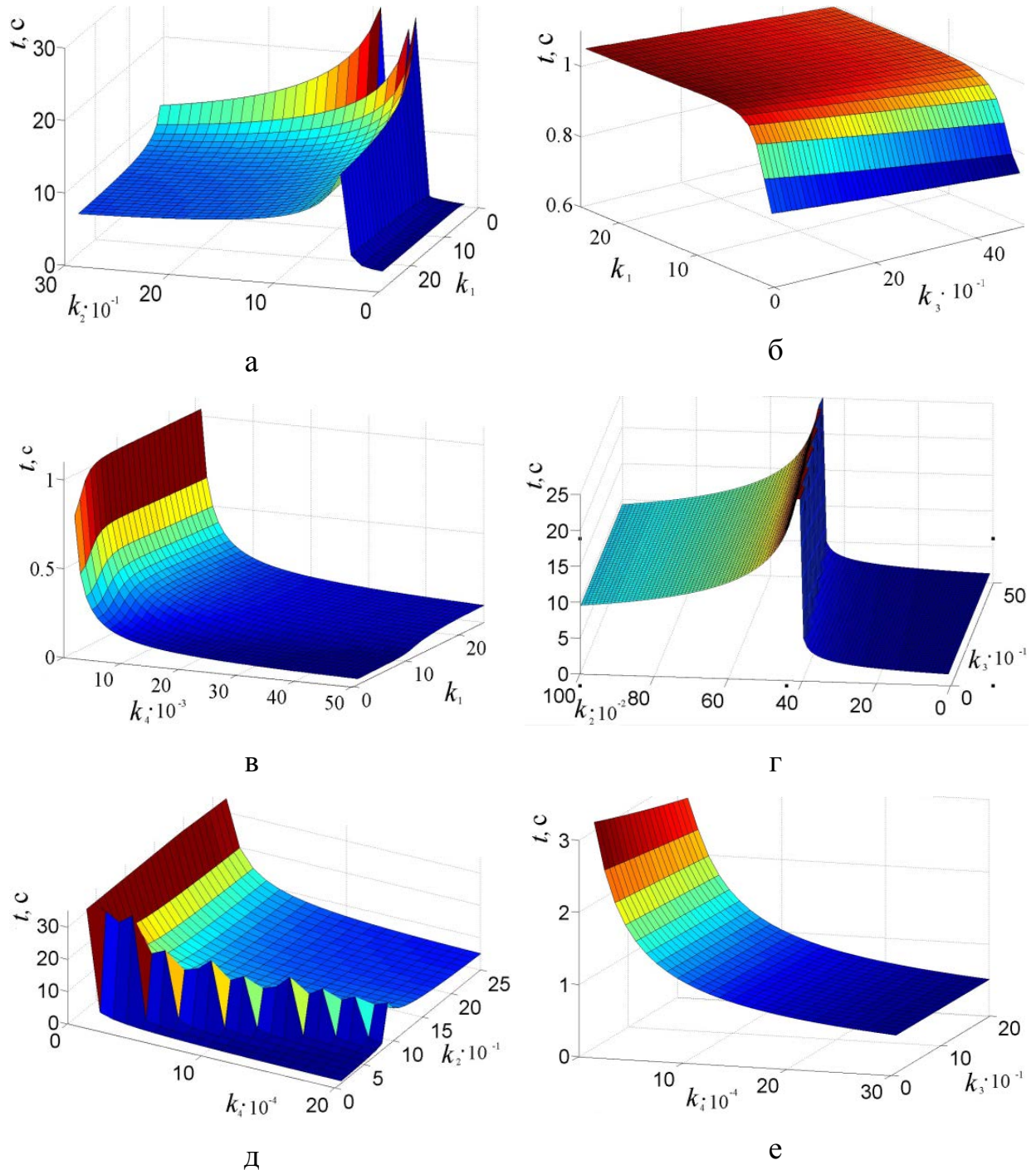
Найбільш складна залежність часу виходу системи в стаціонарний режим спостерігається при зміні значень константи швидкості реакції k_2 (рисунок 3.14, б). В певному діапазоні малих значень константи (у даному випадку $k_2 < 1$) спостерігається різке зростання часу виходу системи в стаціонарний режим і, при певних значеннях константи цей час, навіть, прямує до нескінченності. Це, по суті, означає, неможливість досягнення стійкого режиму при таких числових значеннях. Така поведінка системи може пояснюватися тепловим вибухом, який часто спостерігається в реальному експерименті і, після якого, в системі можуть ще тривалий час проходити термодинамічні коливання.

Науковий інтерес також представляє дослідження сукупного впливу одночасної зміни значень пари констант на швидкість виходу системи в стаціонарний режим (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 – Діапазони варіювання констант

Пара констант		Діапазон значень та значення констант для обраної пари			
		k_1	k_2	k_3	k_4
а)	$k_1 k_2$	1, 2, ..., 25	0,1, 0,2, ..., 3	1	0,001
б)	$k_1 k_3$	1, 2, ..., 25	0,01	0,1, 0,2, ..., 5	0,001
в)	$k_1 k_4$	1, 2, ..., 25	0,01	1	0,001, 0,002, ..., 0,05
г)	$k_2 k_3$	10	0,01, 0,02, ..., 1	0,1, 0,2, ..., 5	0,001
д)	$k_2 k_4$	10	0,1, 0,2, ..., 2,5	1	0,0001, 0,0002, ..., 0,002
е)	$k_3 k_4$	10	0,01	0,1, 0,2, ..., 2	0,0001, 0,0002, ..., 0,003

Алгоритм такого дослідження полягав у тому, що попарно варіювали дві із чотирьох констант швидкостей процесів і для обраної пари розраховувалися за моделлю (3.3), (3.4) та будувалися поверхні відображення часу виходу системи в стаціонарний (рисунок 3.15).



а – $k_1 k_2$; б – $k_1 k_2$; в – $k_1 k_2$; Г – $k_1 k_2$; д – $k_1 k_2$; е – $k_1 k_2$

Рисунок 3.15 – Поверхні відображення часу виходу системи у стаціонарний режим в координатах попарно варійованих значень констант

Розрахунки показали, що одночасне зростання константи швидкості розчинення k_1 в парі з константою швидкості кристалізації титану k_3 чи розкладу інтерметаліди k_4 призводить до зменшення часу виходу системи в стаціонарний режим на всій області досліджених можливих значень констант (рисунок 3.15, б, в).

Це зумовлено тим, що вплив константи k_1 на зростання часу виходу системи в стаціонарний режим є незначним у порівнянні з впливом ефекту зростання двох інших вказаних констант.

Одночасне зростання констант k_3 і k_4 також сприяє швидшому встановленню стаціонарного режиму в системі, ніж окреме зростання однієї з них (рисунок 3.15, е).

Збільшення ж константи швидкості реакції k_2 в парі із будь-якої з трьох інших констант веде до різних за характером змін часу виходу системи в стаціонарний режим, що залежать від діапазону розглядуваних значень констант (рисунок 3.15, а, г, д).

Представлені результати моделювання і принципи дослідження дадуть в перспективі можливість зрозуміти та оцінити вплив швидкостей протікання різних фізико-хімічних процесів на загальну оптимальну тривалість реакційного спікання порошкових металевих композицій і, ще до початку експериментів, передбачити оптимальні умови їх проведення

3.4 Дослідження і порівняння термокінетики синтезу різних інтерметалічних сполук

Послідовне ускладнення моделей, за рахунок введення додаткових членів, відповідальних за різні механізми транспорту енергії та речовини, дозволило аналітичними методами однозначно підтвердити хвильовий характер гетерогенної взаємодії [47].

При цьому, як відомо, реакційна взаємодія в металічних системах може супроводжуватися хімічними реакціями різних порядків, при протіканні яких

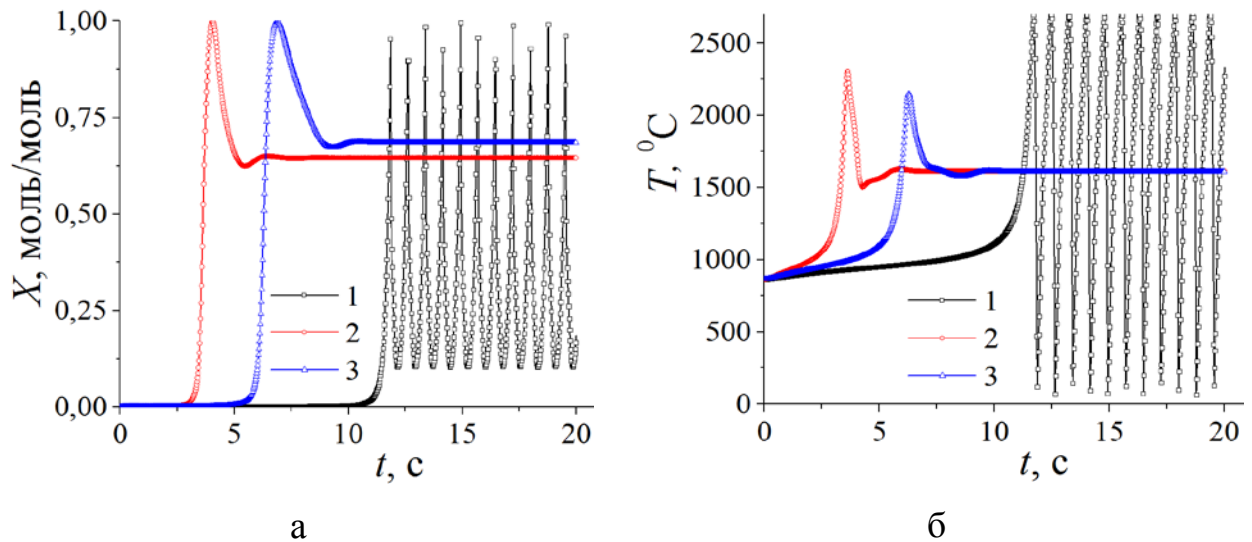
утворюються різні інтерметалічні сполуки. Для опису процесів, що відбуваються у таких випадках, математична форма опису механізмів взаємодії була удосконалена з урахуванням нелінійності реакцій, що протікають в системі і записана в наступному вигляді [75]:

$$\frac{dX}{dt} = k_1(a - X) - k_2 e^{\frac{-E}{RT}} X^m (1 - X)^n - k_3 \frac{X}{T} \quad (3.5)$$

$$C \frac{dT}{dt} = -k_1(a - X)h + k_2 e^{\frac{-E}{RT}} X^m (1 - X)^n H + k_3 \frac{X}{T} h - l(T - T_a) \quad (3.6)$$

де, R – універсальна газова стала, E – енергія активації, m і n – індекси при титані та алюмінії в інтерметалічній сполуці Ti_mAl_n , що утворюється

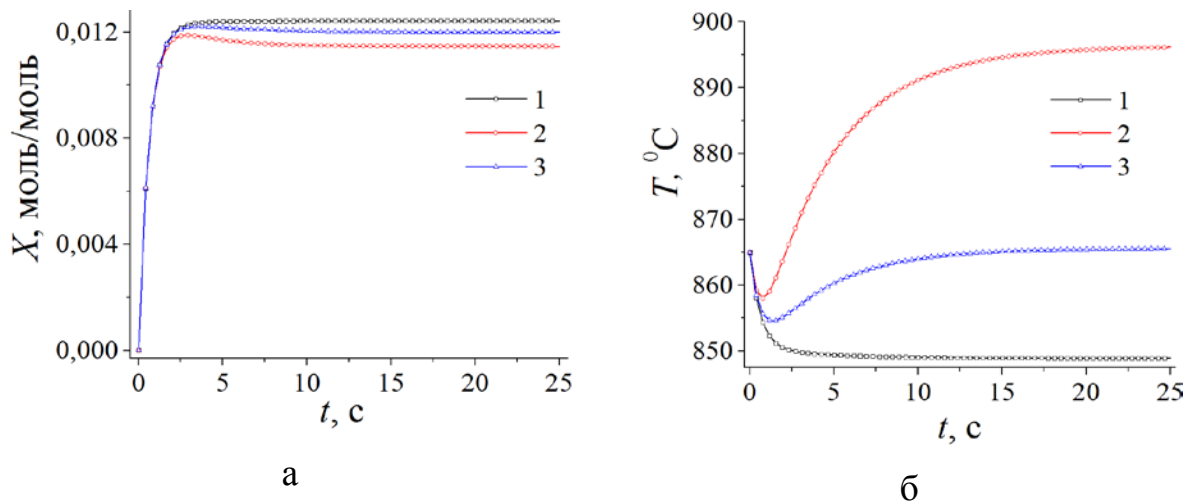
Поведінка системи вивчалася при різних значеннях керуючих параметрів для трьох можливих варіантів розвитку процесу, при яких можливий синтез одного з трьох інтерметалідів: $TiAl$, $TiAl_3$, Ti_3Al . Результати комп'ютерного експерименту (рисунки 3.16-3.18) свідчать про багатоваріантність термокінетичної поведінки.



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.16 – Кінетика зміни концентрації титану і температури в перитектичній системі за часом при: $k_1 = 1,5$, $k_2 = 10,25$, $k_3 = 1$, $T_a = 800$ °C, $T_0 = 865$ °C у разі утворення сполук: 1 - $TiAl$; 2 - $TiAl_3$; 3 - Ti_3Al

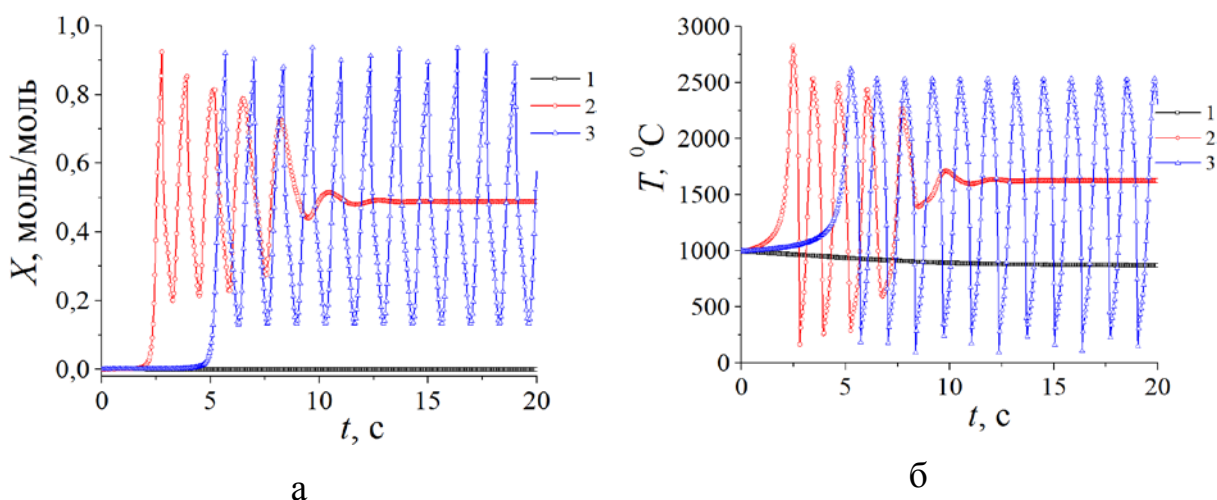
Співставлення термодинаміки синтезу сполук різної стехіометрії дає можливість помітити, що величина латентного періоду залежить від виду інтерметаліду, що утворюється (рисунк 3.16). Однак зміна кінетичних параметрів процесів синтезу в нелінійній системі принципово змінює характер термодинамічної поведінки (рисунк 3.17).



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.17 – Кінетика зміни концентрації титану і температури в перитектичній системі за часом при: $k_1 = 1,3$, $k_2 = 0,4$, $k_3 = 1$, $T_a = 800$ °C, $T_0 = 865$ °C у разі утворення сполук: 1 - TiAl; 2 - TiAl₃; 3 - Ti₃Al

Зміна початкових умов проведення процесу також призводить до зміни його термодинамічної траєкторії. Можуть виникати як стаціонарні режими, так і інші за характером траєкторії розвитку процесу, наприклад, автоколивальні. По суті, це часові дисипативні структури (рисунк 3.18).



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

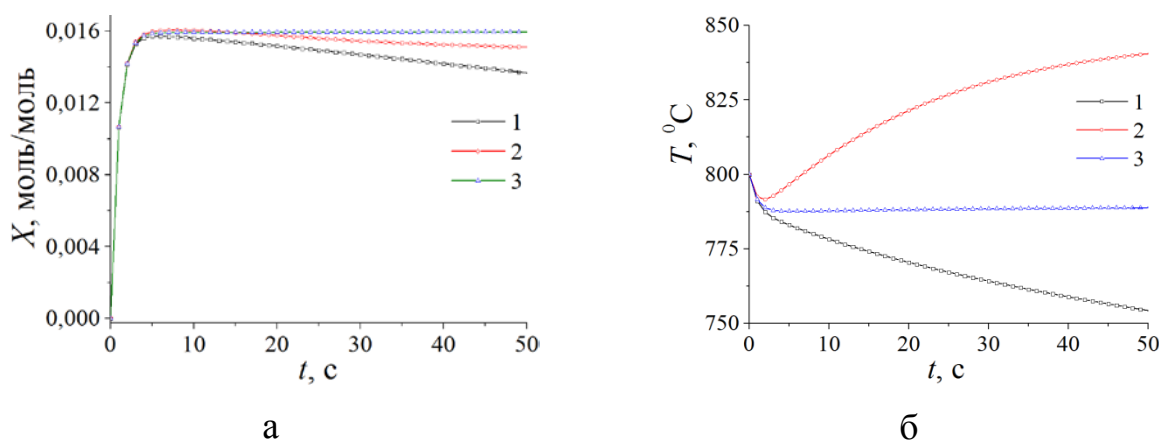
Рисунок 3.18 – Кінетика зміни концентрації титану і температури в перитектичній системі за часом при: $k_1 = 1$, $k_2 = 15$, $k_3 = 1$, $T_a = 730$ °C, $T_0 = 1000$ °C у разі утворення сполук: 1 - TiAl; 2 - TiAl₃; 3 - Ti₃Al

Науковий інтерес також представляють результати дослідження впливу величини константи швидкості хімічної реакції на термодинамічну поведінку системи при синтезі різних можливих інтерметалідів. У цьому випадку математична модель (3.5), (3.6) вирішувалась для кожного з обраних значень константи швидкості реакції в діапазоні від 0,1 до 1 з дискретною зміною її значень рівною 0,01. Значення усіх інших параметрів моделі при цьому залишалися фіксованими.

Головною метою цього дослідження було знаходження саме тих значень константи, при яких би відбувалися якісні зміни в термодинамічній поведінці реакційної системи Ti-Al. Звісно, якісні зміни характеру траєкторій концентрації титану та температури системи не завжди відбувалися миттєво при певних точкових значеннях вказаної константи. Тому, на нижче представлених графічних залежностях показано рішення моделі саме при тих її значеннях, при яких наочно можна було побачити початок нових якісних змін в характері поведінки перитектичної системи Ti-Al [76].

Так, в інтервалі значень константи від 0,1 до 0,35 в системі Ti-Al з початком ініціювання реакції спостерігається незначний плавний

концентраційний ріст (рисунк 3.19) через слабке тепловиділення при малих швидкостях протікання екзотермічної реакції. Адже процес розчинення тугоплавкого компонента прямо пропорційний температурі.

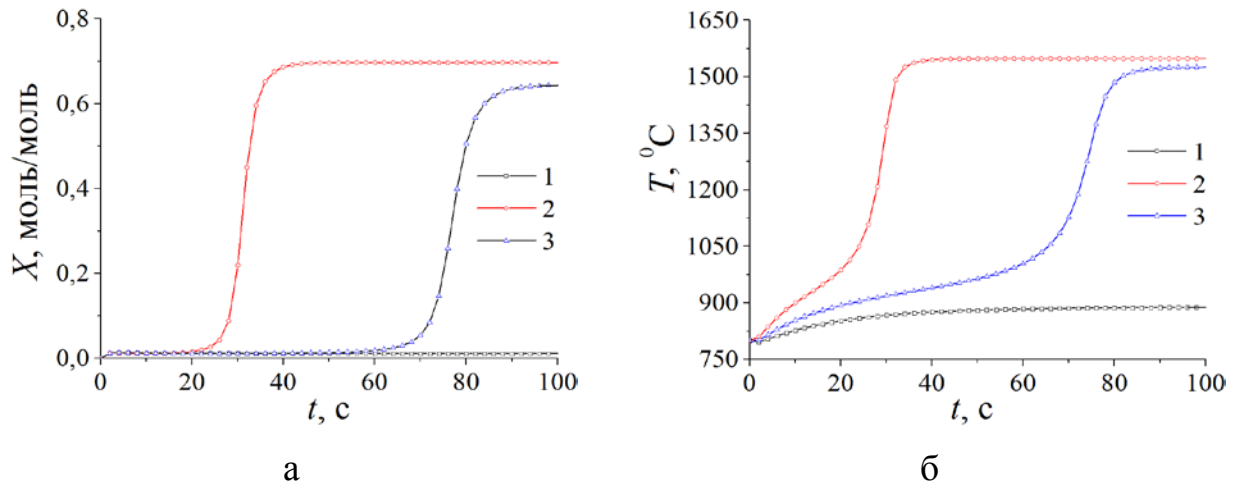


а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.19 – Кінетика зміни концентрації титану і температури в перитектичній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 0,1$, $k_3 = 1$, $T_a = 660$ °C, $T_0 = 800$ °C у разі утворення інтерметалідів: 1 – TiAl; 2 – TiAl₃; 3 – Ti₃Al

Як видно з рисунку 3.19, концентрація розчиненого титану в рідкому алюмінії через слабкий розігрів, або навіть і незначне охолодження системи досягає достатньо малих за величиною максимальних значень порядку 1,5 %. Така мала кількість розчиненого реагенту в свою чергу не створює умов для швидкого протікання реакції синтезу інтерметалідів в системі, швидкість утворення яких і так є малою через невеликі значення константи швидкості реакції.

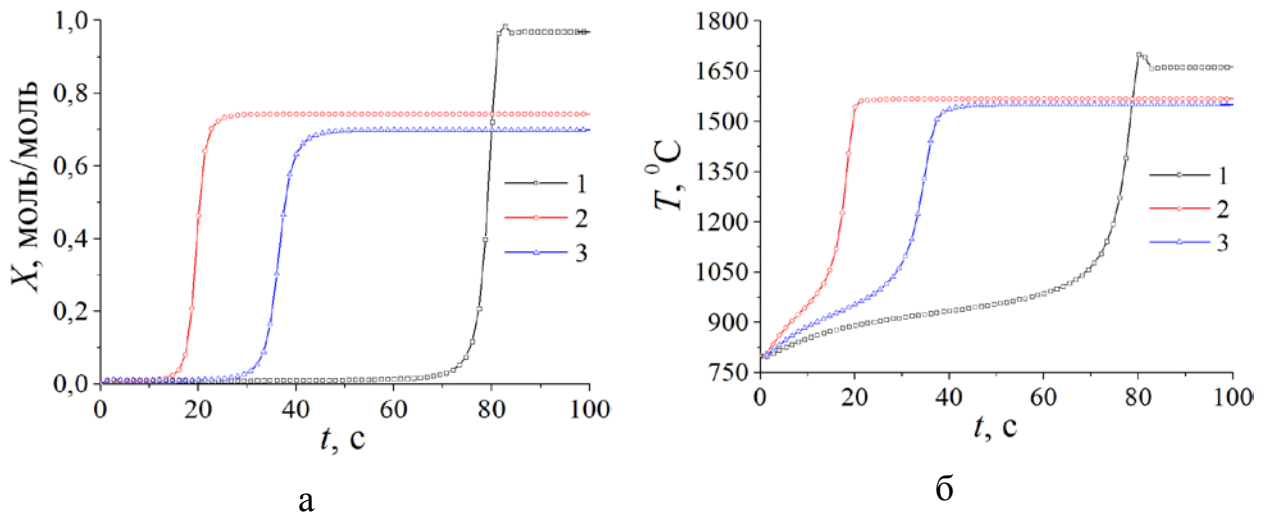
Зростання значень константи швидкості реакції від 0,35 до 0,55 спричиняє пришвидшення температурного та концентраційного росту в системі, характер якого змінюється з плавного на стрибкоподібний (рисунк 3.20). Це викликано тим, що інтенсивніша реакція синтезу сполук в перитектичній системі сприяє її нагріву за короткий час на 500 – 700 °C, що значно прискорює швидкість розчинення титану в розплаві алюмінію за рахунок збільшення різниці між значеннями рівноважної [32] і фактичної концентрації розчиненого титану.



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.20 – Кінетика зміни концентрації титану і температури в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 0,35$, $k_3 = 1$, $T_a = 660^\circ\text{C}$, $T_0 = 800^\circ\text{C}$ у разі утворення інтерметалідів: 1 – TiAl; 2 – TiAl₃; 3 – Ti₃Al

Подальше збільшення константи швидкості реакції на проміжку від 0,55 до 1,0 призводить до ще більшого росту концентрації тугоплавкого компонента в перитектичній системі і її температури (рисунок 3.21).

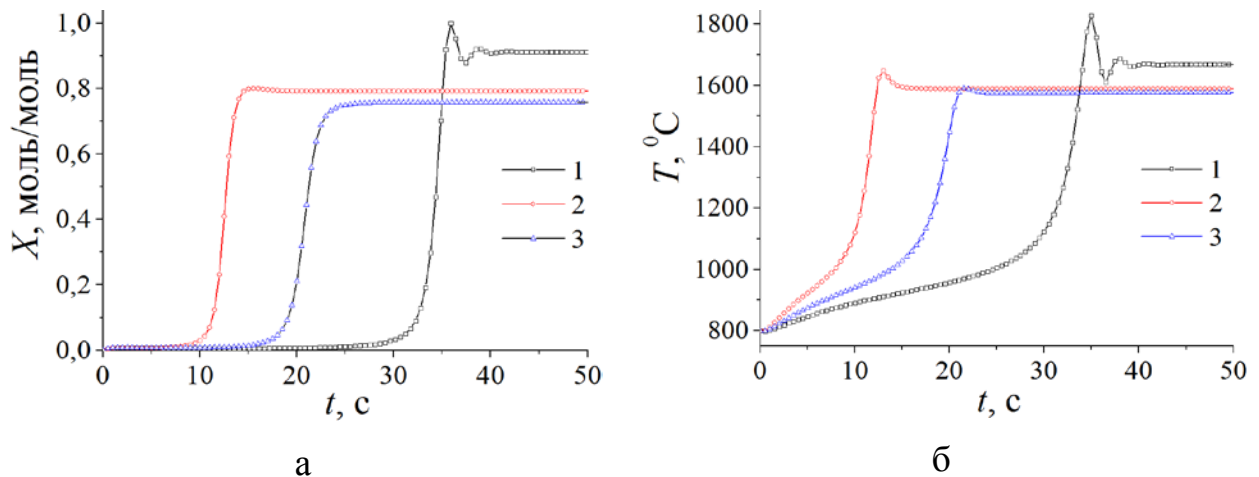


а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.21 – Кінетика зміни концентрації титану і температури в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 0,55$, $k_3 = 1$, $T_a = 660^\circ\text{C}$, $T_0 = 800^\circ\text{C}$ у разі утворення інтерметалідів: 1 – TiAl; 2 – TiAl₃; 3 – Ti₃Al

Слід зазначити, що зростання концентрації тугоплавкого компонента в розплаві до значень близьких 100 % спричиняє зміну аперіодичного характеру термодинамічної траєкторії на коливальний. І спершу це проявляється для випадку синтезу інтерметаліду TiAl (рисунк 3.21).

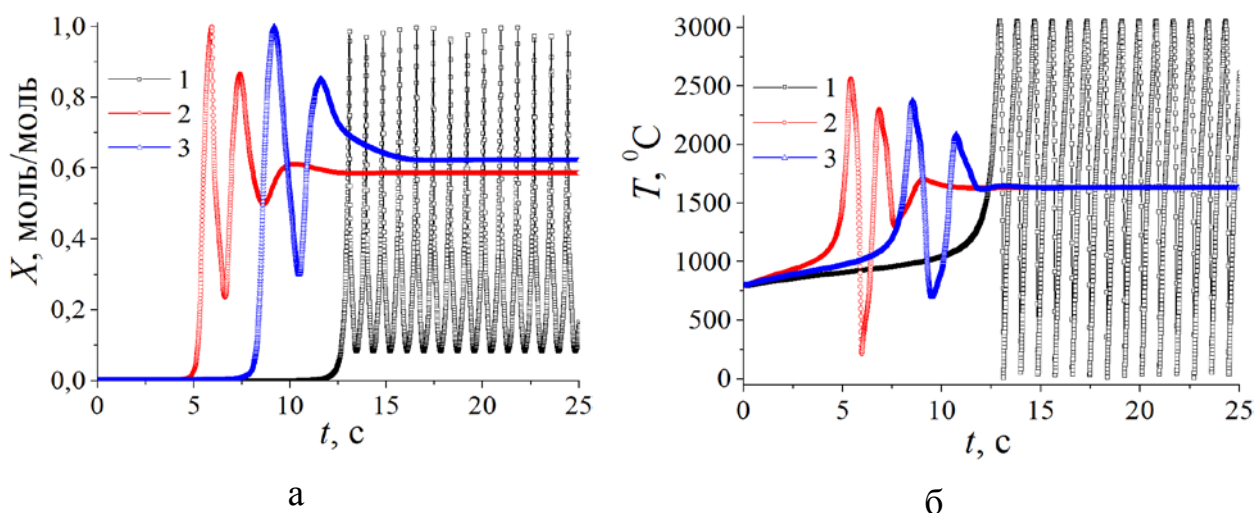
Подальше зростання величини константи від 1,0 викликає температурні та концентраційні коливання в системі і у випадку синтезу інтерметалідів TiAl_3 та Ti_3Al (рисунк 3.22).



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.22 – Кінетика зміни концентрації титану і температури в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 1$, $k_3 = 1$, $T_a = 660^\circ\text{C}$, $T_0 = 800^\circ\text{C}$ у разі утворення інтерметалідів: 1 – TiAl ; 2 – TiAl_3 ; 3 – Ti_3Al

При значеннях константи швидкості реакції синтезу інтерметалідів понад 10 і фіксованих вказаних значень інших параметрів моделі, перитектична система Ti-Al переходить в режим височастотних термодинамічних коливань у випадку синтезу будь-якого із розглядуваних інтерметалідів (рисунк 3.23).



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.23 – Кінетика зміни концентрації титану і температури в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 0,1$, $k_3 = 10$, $T_a = 660$ °C, $T_0 = 800$ °C у разі утворення інтерметалідів: 1 – TiAl; 2 – TiAl₃; 3 – Ti₃Al

В реальній системі такі концентраційні та температурні коливання призводять до інтенсивного спікання пресовок і припиняються разом із завершенням процесу спікання. У цьому ж теоретичному дослідженні, для спрощення математичного опису модельна реакційна порошкова система Ti-Al розглядалася у вигляді реактора ідеального змішування, куди неперервно поступають нові порції реагентів. Через це, змодельовані для перитектичної системи процеси не затухають з часом, оскільки система продовжує підживлюватися новими порціями реагуючих речовин.

Важливість проведеного дослідження полягає в тому, що по цій методиці і, використовуючи дещо змінене під нову задачу програмне забезпечення, можна передбачити і дослідити поведінку системи при інших значеннях керуючих параметрів для випадків синтезу інших інтерметалідів Ti_mAl_n і, навіть, для інших реакційних порошкових систем. Це, в свою чергу, дозволить значно скоротити затратний час і матеріальні ресурси для проведення дорогих експериментальних досліджень, скоротивши кількість необхідних експериментів до мінімуму.

3.5 Аналіз можливих варіантів розвитку термодинаміки процесів взаємодії в системі титан-алюміній при динамічній зміні концентрації розчинника

Розглянуті вище фізико-хімічні моделі реакційної взаємодії базувалися на тому, що концентрація розчинника і тугоплавкого компонента не зменшуються протягом протікання процесів. Тобто, моделювався процес, при якому розчинник постійно поступає в систему, компенсуючи ту його кількість, яка вступила в реакцію. В реальних же порошкових системах кількість всіх компонентів строго обмежена об'ємом пресовки, в якій і протікають всі можливі фізико-хімічні процеси. Тому, доцільно вивчити в якій мірі зміна концентрації легкоплавкого розчинника впливає на характер поведінки системи. Оскільки без розуміння загальної природи процесів, в усіх її проявах, практично неможливо емпіричними методами вирішити задачу створення безпечної технології синтезу сполук.

З урахуванням зміни концентрації розчинника в системі, математична модель (3.5), (3.6) набуває наступного вигляду:

$$\frac{dX}{dt} = k_1(a - X) - k_2 e^{\frac{-E}{RT}} X^m Y^n - k_3 \frac{X}{T} \quad (3.7)$$

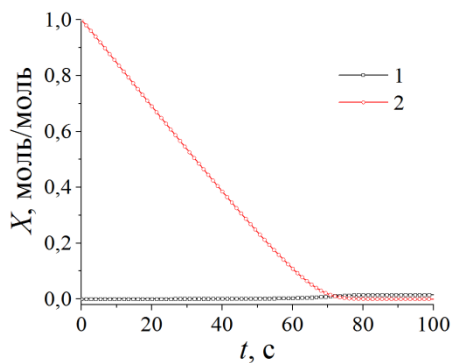
$$\frac{dY}{dt} = -k_2 e^{\frac{-E}{RT}} X^m Y^n \quad (3.8)$$

$$C \frac{dT}{dt} = -k_1(a - X)h + k_2 e^{\frac{-E}{RT}} X^m Y^n H + k_3 \frac{X}{T} h - l(T - T_a) \quad (3.9)$$

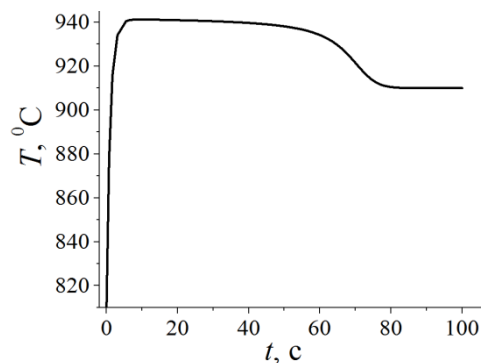
де, Y – концентрація розчинника.

Термодинамічна поведінка системи вивчалася [77] за наступних фіксованих значень керуючих параметрів: $k_1=1$; $k_2=30$; $k_3=1$; $T_0=810$ °C; $T_a=910$ °C. Головною зацікавленістю було вивчення характеру протікання процесів в перитектичній системі в залежності від виду інтерметаліди Ti_mAl_n , який утворюється за перитектичною реакцією.

Результати комп'ютерного експерименту (рисунок 3.24-3.27) дали можливість графічно оцінити траєкторію протікання процесу при допущенні, що в системі утворюється лише один з можливих інтерметалідів при протіканні реакції.



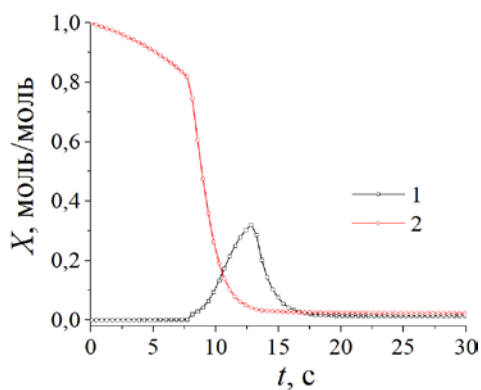
а



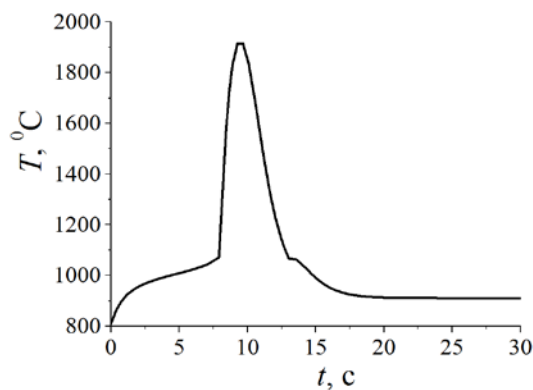
б

а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.24 – Розрахована зміна концентрації компонентів титану (1) та алюмінію (2) і температури в перитектичній рідині за часом у випадку утворення в системі інтерметаліду TiAl



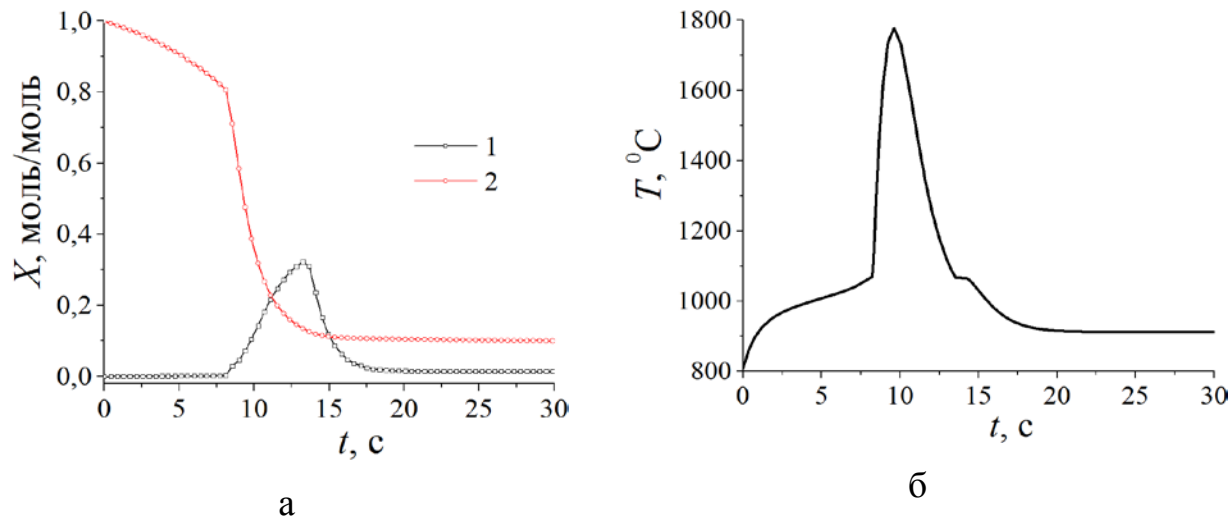
а



б

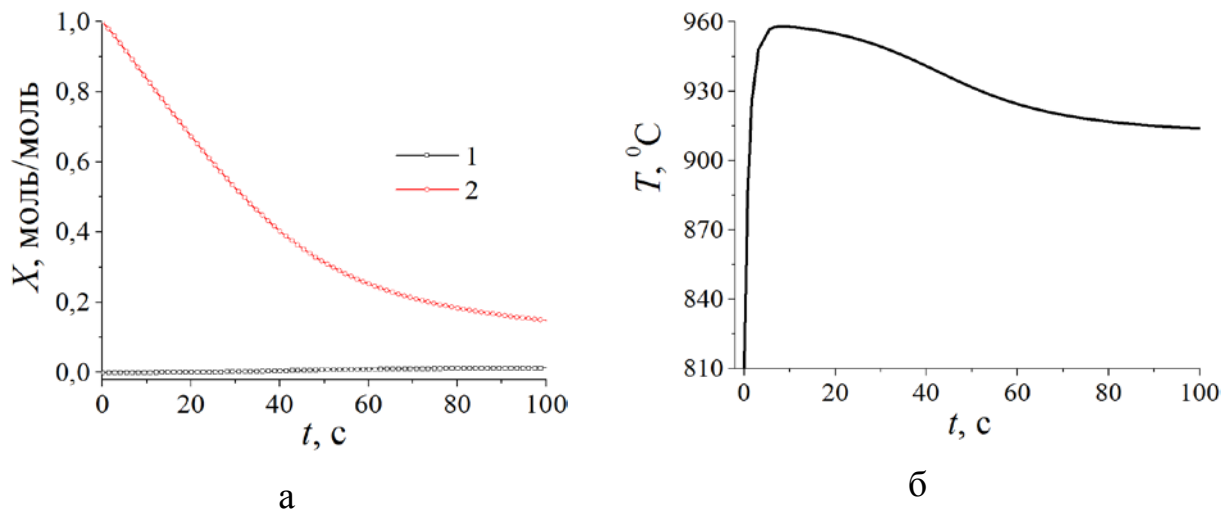
а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.25 – Розрахована зміна концентрації компонентів титану (1) та алюмінію (2) і температури в перитектичній рідині за часом у випадку утворення в системі інтерметаліду TiAl₂



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.26 – Розрахована зміна концентрації компонентів титану (1) та алюмінію (2) і температури в перитектичній рідині за часом у випадку утворення в системі інтерметаліду $TiAl_3$



а – концентраційна залежність; б – температурна залежність

Рисунок 3.27 – Розрахована зміна концентрації компонентів титану (1) та алюмінію (2) і температури в перитектичній рідині за часом у випадку утворення в системі інтерметаліду Ti_3Al

Аналізуючи характер траєкторій зміни концентрацій і температур, можна помітити, що траєкторія зміни концентрації тугоплавкого компонента в перитектичній рідині візуально повністю повторює траєкторію, за якою

змінюється температура всією перитектичної системи, звісно, тільки що в масштабі концентрацій та температур. Це відбувається через те, що в математичній моделі (3.7)-(3.9) враховується залежність рівноважної концентрації тугоплавкого компонента від температури.

Таким чином, порівнявши теоретичні криві зміни температури (рисунок 3.24-3.27) з експериментально знятою термодинамікою процесу для системи Ti-Al (рисунок 4.12) можна дійти висновку, що найбільш подібно процеси, що відбуваються, описує модель, за якою в системі утворюються інтерметаліди $TiAl_2$ і $TiAl_3$, тобто відбуваються реакції третього та четвертого порядків (рисунок 3.25-3.26). А більш короткий час протікання процесів у змодельованих системах, у порівнянні з експериментальними результатами, та вищі значення розрахункових температур системи можна пояснити тим, що в моделі не враховувалась передача тепла за допомогою теплового випромінювання. Адже згідно закону Стефана-Больцмана, енергія, що передається таким чином, пропорційна четвертому степеню абсолютної температури і при високих її значеннях, а власне лише при таких відбувається реакційне спікання, значно переважає над іншими видами теплопереносу. Тому є доцільним введення в термодинамічні моделі членів, відповідальних за теплообмін в системі через теплове випромінювання.

3.6 Дослідження ролі переносу тепла випромінюванням у високотемпературних процесах синтезу інтерметалідів на прикладі систем Ti-Al та Ni-Al

Рішення вище наведених математичних моделей при різних варіаціях параметрів показали, що основною причиною самозагострення реакційного процесу спікання є сама екзотермічна реакція. Звісно, в реальних системах відбуваються співрозмірні за тепловим ефектом процеси, які поглинають надлишкову кількість теплоти. Адже без них система, враховуючи відносно

невелику її теплоємність, розігрілась би до температур в десятки і сотні тисяч градусів. Деякі з цих процесів було враховано у вище наведених моделях.

Однак, аналіз перебігу процесів реакційного спікання показав, що значна розбіжність абсолютних значень експериментальних та розрахованих за моделлю температур зумовлена тим, що в реальних процесах теплопередача від зовнішнього середовища до реакційної системи і в зворотному напрямку відбувається в більшій чи меншій мірі завдяки іншим, ще не врахованих у вище наведених моделях тепловим процесам. І чим більший екзотермічний ефект розглядуваних процесів, тим на більші величини розраховані за моделями температури перевищують ті, що спостерігаються в реальних експериментах. І, як виявилось, таким неврахованим процесом є перенос тепла за допомогою теплового випромінювання [78]. Адже згідно закону Стефана-Больцмана, енергія, що випромінюється фізичним тілом, пропорційна четвертому степеню температури (3.10):

$$S = \varepsilon \sigma T^4 \quad (3.10)$$

де S – енергія, що передається в процесі випромінювання за одиницю часу з одиниці поверхні (енергетична світність тіла), Вт; T – температура, К; $\sigma = 5,67 \times 10^{-18}$ Вт/(м²*К⁴) – постійна Стефана-Больцмана; ε – степінь чорноти (для всіх речовин $\varepsilon < 1$, для абсолютно чорного тіла $\varepsilon = 1$);

Оскільки реакційні процеси спікання металевих композицій відбуваються при температурах в сотні та тисячі градусів, то із залежності (3.10) стає зрозумілим, що теплопередача за допомогою випромінювання має відігравати ключову роль в процесах теплообміну в таких умовах.

3.6.1 Дослідження ролі переносу тепла випромінюванням у високотемпературних процесах синтезу інтерметалідів на прикладі модельної системи Ti-Al

З урахуванням енергії, що передається за допомогою теплового випромінювання математична модель (3.5), (3.6) набуде наступного вигляду:

$$\frac{dX}{dt} = k_1[a(T) - X] - k_2 e^{\frac{-E}{RT}} X^m (1-X)^n - k_3 \frac{X}{T} \quad (3.11)$$

$$C \frac{dT}{dt} = -k_1[a(T) - X]h + k_2 e^{\frac{-E}{RT}} X^m (1-X)^n H + k_3 \frac{X}{T} h - l(T - T_a) - \varepsilon \sigma T^4 + \varepsilon \sigma T_a^4 \quad (3.12)$$

тут $\varepsilon \sigma T^4$ – енергія, що випромінюється у зовнішнє середовище з одиниці поверхні системи за одиницю часу; $\varepsilon \sigma T_a^4$ – енергія, що випромінюється зовнішнім середовищем на одиницю площі тіла за одиницю часу. У даному випадку при всіх розрахунках за моделлю ε приймалася рівною одиниці.

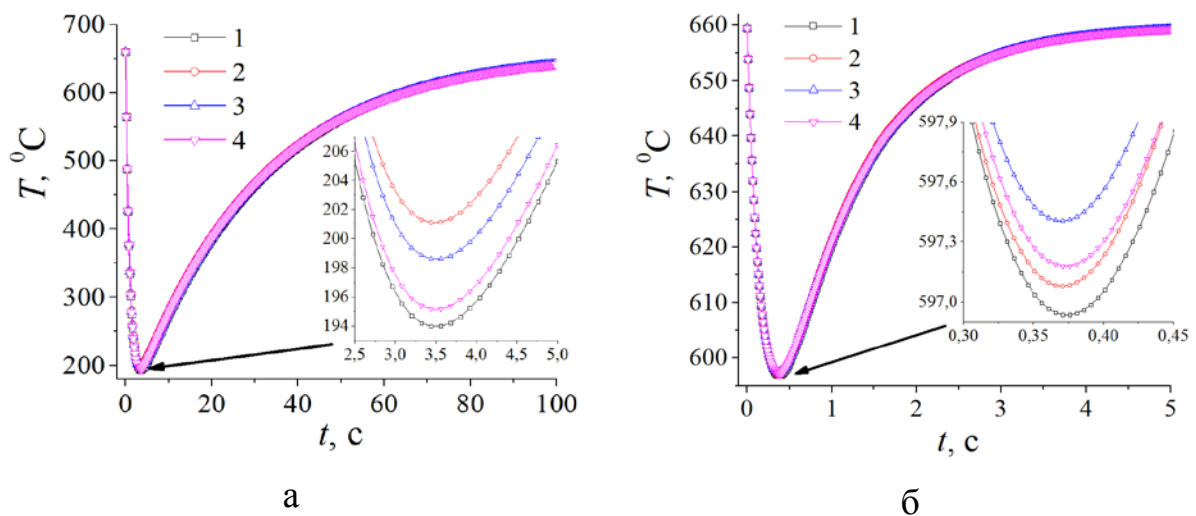
Маючи на меті зрозуміти роль теплового випромінювання в процесах високотемпературної взаємодії було проведено комп'ютерний експеримент, в рамках якого для різних можливих значень параметрів вирішувались математичні моделі (3.5), (3.6) і (3.11), (3.12), що відрізняються між собою відповідно лише відсутністю і наявністю членів, відповідальних за фактор теплопередачі випромінюванням. Після цього, результати, отримані у вигляді графічних залежностей, наочно порівнювали між собою та з реальними залежностями. Це дозволяло якісно, а також з певною точністю кількісно оцінити, в якій мірі отримані термокінетичні криві відповідають експериментальним даним [54].

У даному випадку досліджувалася роль переносу тепла лише теплопровідністю та тепловим випромінюванням разом з теплопровідністю при різних швидкостях реакційних процесів синтезу, що протікають в системі Ti-Al [79-80]. І оскільки вище було показано, що головний вплив на швидкість і характер реакційних процесів при спіканні має величина

константи швидкості хімічної реакції, то для дослідження ролі двох різних видів теплообміну було вирішено варіювати саме цю константу. Усі інші параметри при цьому залишалися фіксованими.

Графічні результати досліджень на рисунках 3.28-3.34 представлені лише для тих випадків, де поведінка системи зазнає якісних видозмін. Адже на даному етапі досліджень на в більшій мірі цікавить саме характер термокінетики.

Так, в діапазоні малих значень константи швидкості реакції від 0,01 до 0,3 у системі Ti-Al спочатку відбувається різке падіння температури (рисунок 3.28), пов'язане зі значною перевагою ендотермічного ефекту процесу розчинення титану в алюмінії. По мірі насичення розчину титаном цей процес послаблюється і система потроху приходить в теплову рівновагу із зовнішнім середовищем, оскільки швидкості тепловиділення від реакційних процесів при малих значеннях відповідної константи недостатньо для розігріву системи. При цьому, якщо в моделі не враховується теплове

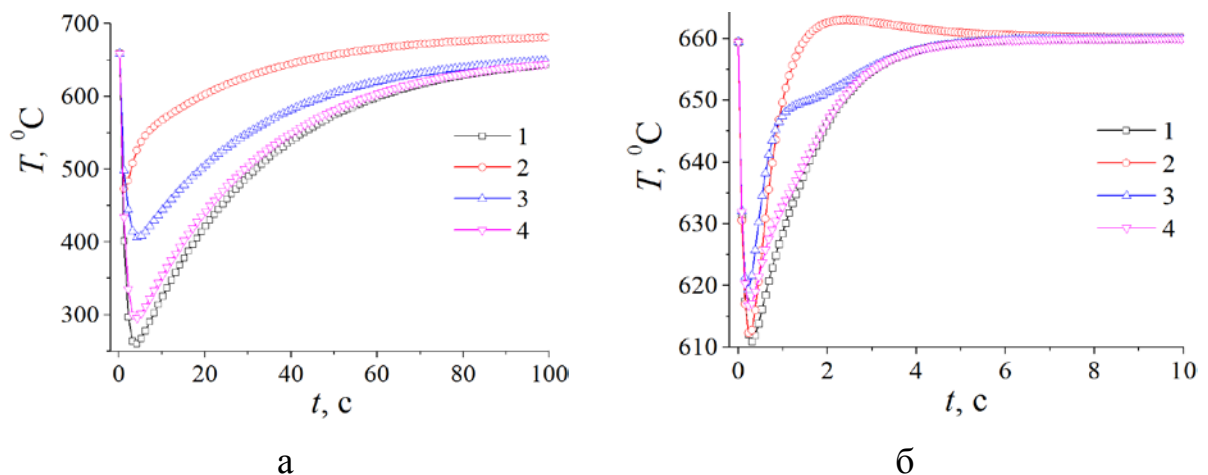


а – не враховано теплове випромінювання; б – враховано

Рисунок 3.28 – Термокінетика процесів взаємодії в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 0,01$, $k_3 = 1$, $T_a = 660$ °C, $T_0 = 660$ °C у випадку утворення: 1 – Ti_3Al ; 2 – $TiAl$; 3 – $TiAl_2$; 4 – $TiAl_3$

випромінювання, то система потребує набагато більшого часу для переходу в температурну рівновагу із зовнішнім середовищем (рисунок 3.28, а), ніж у випадку врахування такого виду тепло переносу (рисунок 3.28, б).

Приблизно така ж тенденція спостерігається і при дещо більших швидкостях реакційних процесів, що спостерігаються за значень константи швидкості реакції, що знаходяться в діапазоні 0,3-0,5 (рисунок 3.29). Хоча в цьому випадку падіння температури системи на початковому етапі уже дещо менше і підйом температури після досягнення мінімуму відбувається стрімкіше, оскільки роль екзотермічної хімічної реакції в нагріві системи зростає.

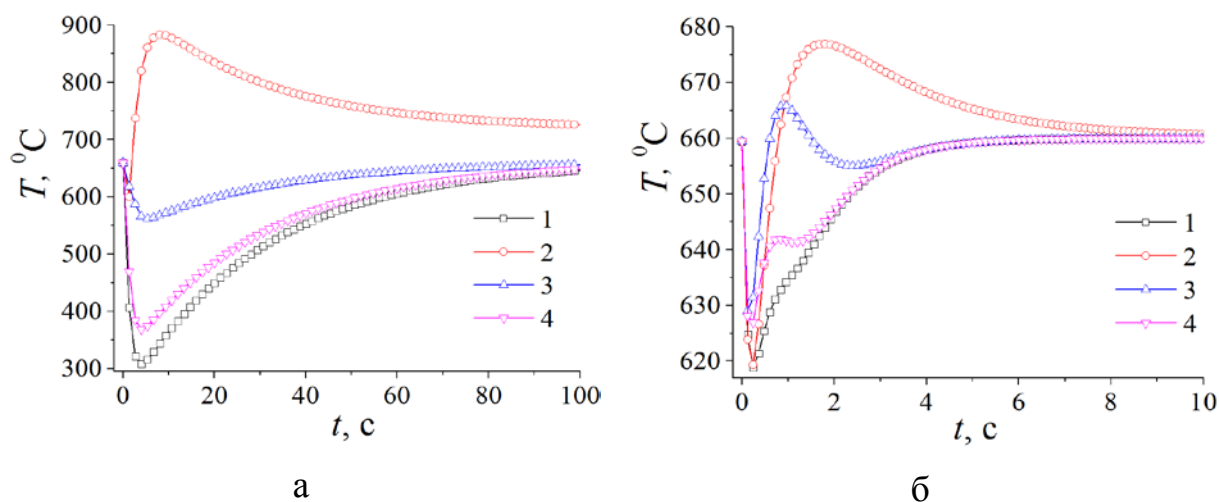


а – не враховано теплове випромінювання; б – враховано

Рисунок 3.29 – Термокінетика процесів взаємодії в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 0,3$, $k_3 = 1$, $T_a = 660$ °C, $T_0 = 660$ °C у випадку утворення: 1 – Ti_3Al ; 2 – $TiAl$; 3 – $TiAl_2$; 4 – $TiAl_3$

Подальше зростання константи швидкості реакції від 0,5 до 1,0 спричиняє вже якісні зміни термокінетичних залежностей (рисунок 3.30). Так, при значенні константи k_2 рівному 0,5 і врахуванні теплообміну системи із зовнішнім середовищем лише за допомогою теплопровідності, спостерігається з самого початку ріст температури для випадків утворення деяких інтерметалідів (рисунок 3.30, а). Коли ж при моделюванні враховується ще й теплове випромінювання, то в процесі передачі тепла воно

починає відігравати домінуючу роль. Очевидно, що високу швидкість поширення макроскопічного фронту екзотермічної реакції забезпечує саме перенос тепла випромінюванням. Таким чином швидкий розігрів системи завдяки теплопередачі випромінюванням створює умови для збільшення концентрації тугоплавкого реагенту в розплаві, що в свою чергу є причиною значно більшої кількості зіткнень між атомами рідкого алюмінію і розчиненого в ньому титану, швидкість екзотермічної реакції збільшується і тепловиділення від неї починає виходити на головну роль. При цьому, без урахування в моделі теплового випромінювання, температура системи починає значно перевищувати температуру зовнішнього середовища (рисунк 3.30, а). Однак, коли фактор тепло переносу тепла по закону Стефана-Больцмана враховується, то температура системи розігрівається лише на декілька десятків градусів вище від температури навколишнього середовища (печі) (рисунк 3.30, б).



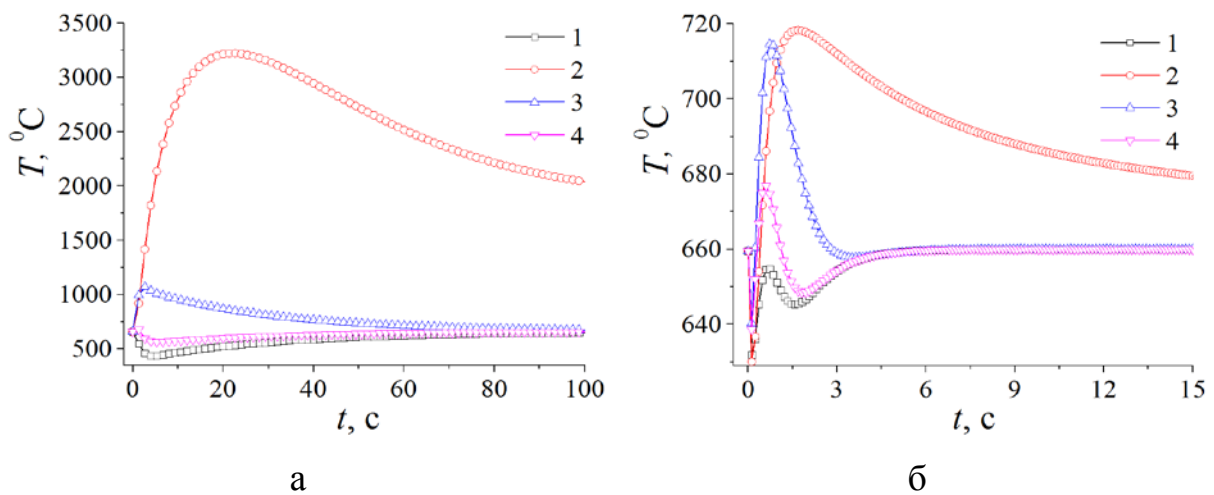
а – не враховано теплове випромінювання; б – враховано

Рисунок 3.30 – Термокінетика процесів взаємодії в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 0,5$, $k_3 = 1$, $T_a = 660$ °C, $T_0 = 660$ °C у випадку утворення: 1 – Ti_3Al ; 2 – $TiAl$; 3 – $TiAl_2$; 4 – $TiAl_3$

Важливими для практичного використання є дослідження термокінетичної поведінки інтерметалічної реакційної системи при однакових, або близьких значеннях констант швидкостей реакції і

розчинення тугоплавкого реагенту в розплаві (рисунок 3.31). У цьому випадку з певного моменту часу тепловиділення від хімічної реакції починає компенсувати поглинання тепла, що відбувається у наслідок розчинення тугоплавкого компонента і, навіть, значно перевищувати його (рисунок 3.31, а, крива 2).

Через короткий проміжок часу все повторюється вже у зворотному порядку. В результаті в системі створюються умови для виникнення термодинамічних і концентраційних коливань [27, 30]. А їх наявність, як відомо, сприяє усадці порошкових матеріалів при реакційному спіканні.

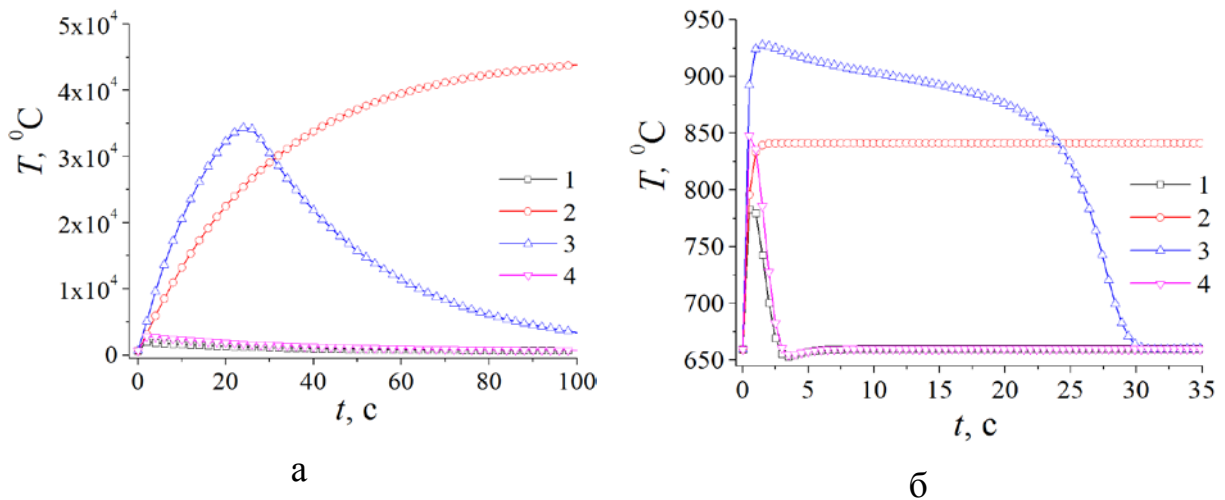


а – не враховано теплове випромінювання; б – враховано

Рисунок 3.31 – Термодинаміка процесів взаємодії в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 1$, $k_3 = 1$, $T_a = 660$ $^{\circ}\text{C}$, $T_0 = 660$ $^{\circ}\text{C}$ у випадку утворення: 1 – Ti_3Al ; 2 – TiAl ; 3 – TiAl_2 ; 4 – TiAl_3

Подальше зростання константи швидкості реакції синтезу інтерметалідів титану призводить вже до якісного переходу від прояву термодинамічних коливань до різкого росту температур, в деяких випадках, по швидкості росту співрозмірних для процесу теплового вибуху (рисунки 3.32-3.33). На першому етапі таке явище спостерігається лише у випадку моделювання синтезу інтерметаліди TiAl (рисунок 3.32), та як за законом діючих мас частота одночасного зіткнення двох атомів набагато вища, ніж

більшої їх кількості і, відповідно, швидкість синтезу двоатомної сполуки буде більшою, ніж інших більш складних.



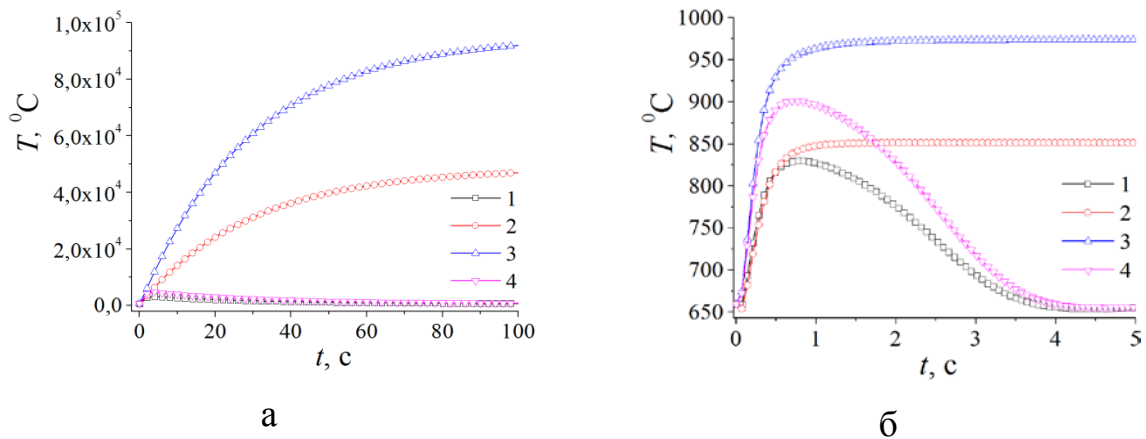
а – не враховано теплове випромінювання; б – враховано

Рисунок 3.32 – Термокінетика процесів взаємодії в реакційній системі Ti-Al при : $k_1 = 1$, $k_2 = 3,95$, $k_3 = 1$, $T_a = 660$ $^{\circ}\text{C}$, $T_0 = 660$ $^{\circ}\text{C}$ у випадку утворення: 1 – Ti_3Al ; 2 – TiAl ; 3 – TiAl_2 ; 4 – TiAl_3

За подальшого ще більшого зростання величини константи швидкості реакції різкий температурний ріст спостерігається вже, в тому числі, і при синтезі інтерметалідів TiAl_2 (рисунок 3.33) і TiAl_3 з Ti_3Al (рисунок 3.34). Причому, саме у випадках різкого росту температури системи, викликаного інтенсивним внутрішнім тепловиділенням, проглядається ключова роль випромінювання в теплообмінних процесах.

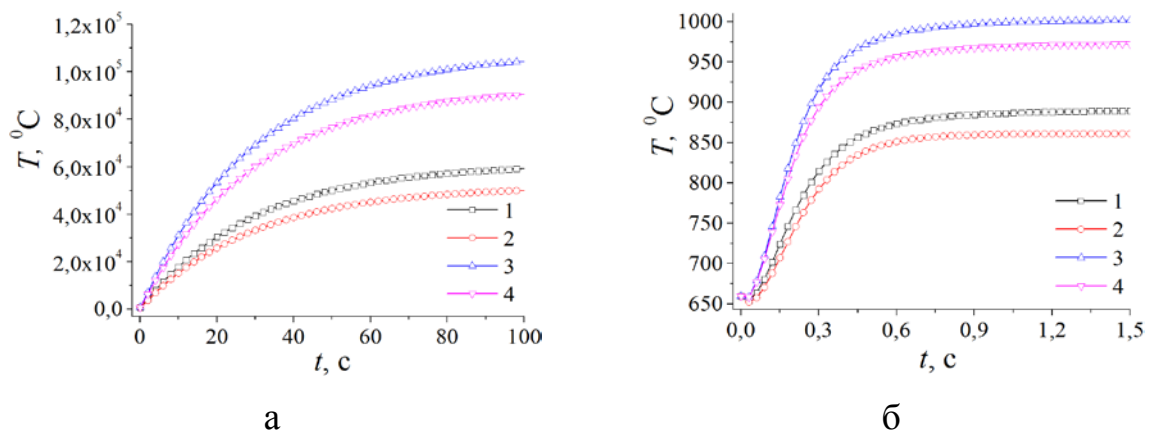
З рисунків 3.32-3.34 видно, що внутрішньої енергії хімічного зв'язку цілком достатньо, щоб розігріти систему за короткий проміжок часу до десятків і, навіть, сотень тисяч градусів Цельсія, якби враховувались лише низька швидкість передачі тепла за рахунок теплопровідності. Однак, експериментальні дослідження показують, що такого розігріву системи не відбувається [54]. І саме врахування в моделі (3.11), (3.12) переносу тепла випромінюванням дає зрозуміти, що саме завдяки цьому процесу підтримують високотемпературні процеси на початковому етапі спікання і відводить велика кількість надлишкового тепла при досягненні

високотемпературними реакційними екзотермічними процесами свого піку. І графічні результати (рисунки 3.32-3.34, б) рішення моделі (3.11), (3.12) є наочним підтвердженням того, що розрахункові значення максимальних температур в системі при врахуванні в моделі фактора теплового випромінювання, подібні тим, що отримуються при експериментальних дослідженнях [54].



а – не враховано теплове випромінювання; б – враховано

Рисунок 3.33 – Термокінетика процесів взаємодії в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 5$, $k_3 = 1$, $T_a = 660$ °C, $T_0 = 660$ °C у випадку утворення: 1 – Ti_3Al ; 2 – $TiAl$; 3 – $TiAl_2$; 4 – $TiAl_3$



а – не враховано теплове випромінювання; б – враховано

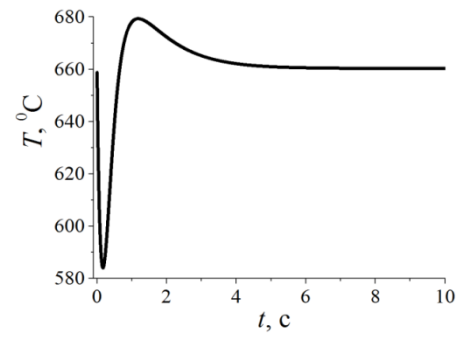
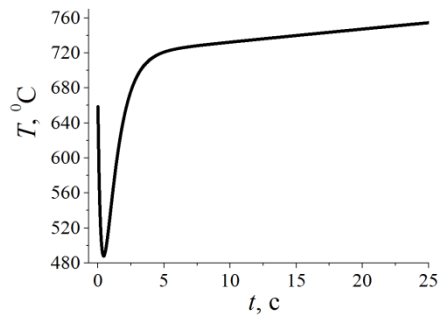
Рисунок 3.34 – Термокінетика процесів взаємодії в реакційній системі Ti-Al при: $k_1 = 1$, $k_2 = 6,85$, $k_3 = 1$, $T_a = 660$ °C, $T_0 = 660$ °C у випадку утворення: 1 – Ti_3Al ; 2 – $TiAl$; 3 – $TiAl_2$; 4 – $TiAl_3$

3.6.2 Дослідження ролі переносу тепла випромінюванням у високотемпературних процесах синтезу інтерметалідів на прикладі системи Ni-Al

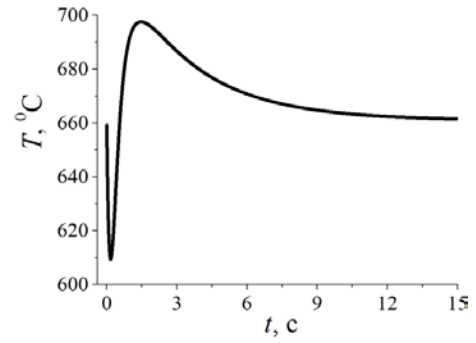
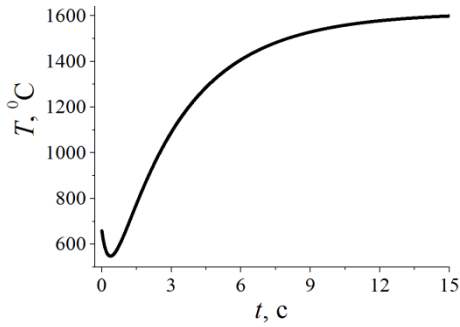
Разом з вивченням ролі переносу тепла випромінюванням в модельній реакційній системі Ti-Al, важливий практичний інтерес являє дослідження впливу теплового випромінювання на термодинамічну поведінку системи Ni-Al [81-82]. Ця зацікавленість обумовлена в першу чергу тим, що в розроблюваних жаростійких ніхромових сплавах алюміній є невід'ємною складовою, від невеликої зміни вмісту якої в значній мірі змінюється властивості розроблюваних матеріалів.

Як і в попередньому випадку, вивчення проводилось шляхом порівняння графічних залежностей термодинаміки, розрахованих за моделями (3.5), (3.6) та (3.11), (3.12). Усі результати, представлені на рисунках 3.35-3.36 були розраховані за даними, взятими для системи Ni-Al [83] з тим допущенням, що в процесі екзотермічної реакції утворюється лише один інтерметалід – NiAl.

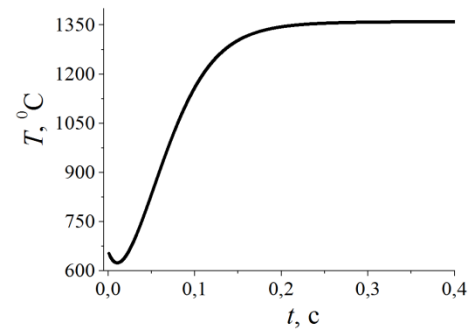
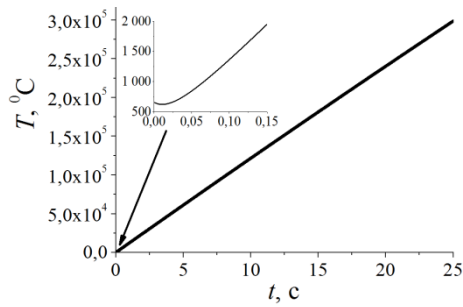
Отримані графічні залежності (рисунок 3.35) показали, що вплив фактору теплового випромінювання на температуру реакційної системи змінюється разом зі зміною інтенсивності і співвідношення процесів виділення та поглинання тепла в системі, швидкості яких, в свою чергу, визначаються значеннями констант конкуруючих процесів та температурою, при якій вони протікають. Порівняння характерів зміни температури системи Ni-Al, з урахуванням та без урахування переносу тепла випромінюванням при значеннях констант швидкості розчинення нікелю в алюмінії і хімічної реакції синтезу інтерметаліду NiAl рівних 2,0 та 1,0 відповідно, показує, що у цьому випадку в системі відбуваються близькі за абсолютними значеннями часові зміни температури (рисунок 3.35, а).



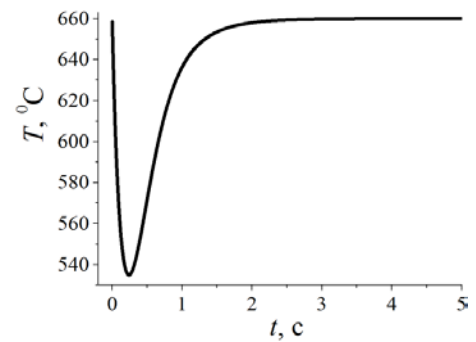
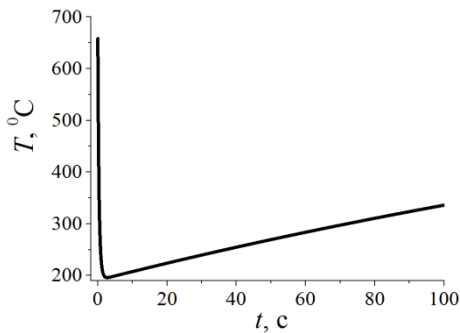
а



б



в



г

а – $k_1 = 2$, $k_2 = 1$; б – $k_1 = 1.3$, $k_2 = 1$; в – $k_1 = 12$, $k_2 = 30$; г – $k_1 = 2.5$, $k_2 = 0.35$

Рисунок 3.35 – Розрахована кінетика зміни температури в реакційній системі Ni-Al, у випадку синтезу інтерметаліди NiAl без урахування (ліворуч) та з урахуванням (праворуч) переносу тепла за допомогою теплового випромінювання при: $k_3 = 1$, $T_a = 660^\circ\text{C}$, $T_0 = 660^\circ\text{C}$

Це пояснюється в першу чергу тим, що при такому співвідношенні констант, температура системи в більшій мірі визначається конкуренцією теплових процесів, ніж теплообміном з навколишнім середовищем. Єдиними помітними відмінностями, як видно з рисунку 3.35, а є те, що у модельній реакційній, в якій враховано фактор теплообміну випромінюванням, набагато швидше встановлюється стаціонарний режим і її температура стає, практично, рівною температурі зовнішнього середовища. В той же час, відсутність в моделі відповідального за теплове випромінювання фактору, породжує ту ситуацію, коли ще тривалий час система повільно рухається до теплової рівноваги з температурою печі. Адже теплопровідність повітря при температурах процесу вказаних на графіку складає приблизно $0,07 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$, що не дозволяє швидко відвести тепло і встановитися тепловій рівновазі.

Проте, в більшості випадків виділення та поглинання тепла в системі за рахунок протікання конкуруючих внутрішніх процесів знаходиться далеко від стану рівноваги (рисунок 3.35, б-г). І у випадку, коли тепловиділення від екзотермічної реакції і кристалізації тугоплавкого компонента значно домінують над процесами поглинання тепла під час розчинення, рух системи до точки теплової рівноваги здійснюється в основному за рахунок процесів теплообміну із зовнішнім середовищем.

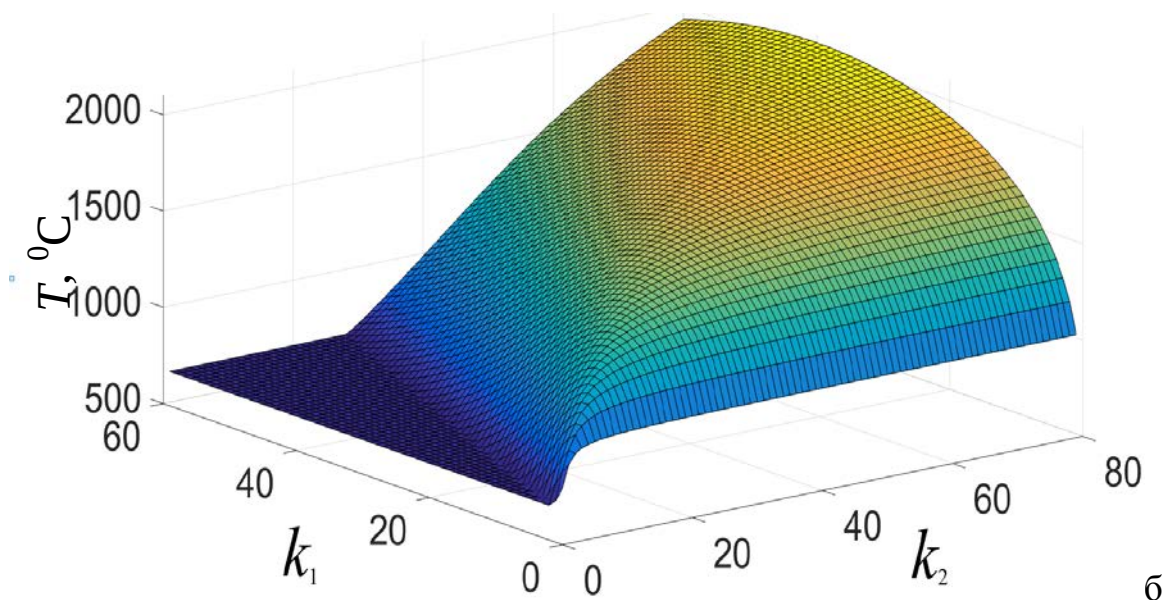
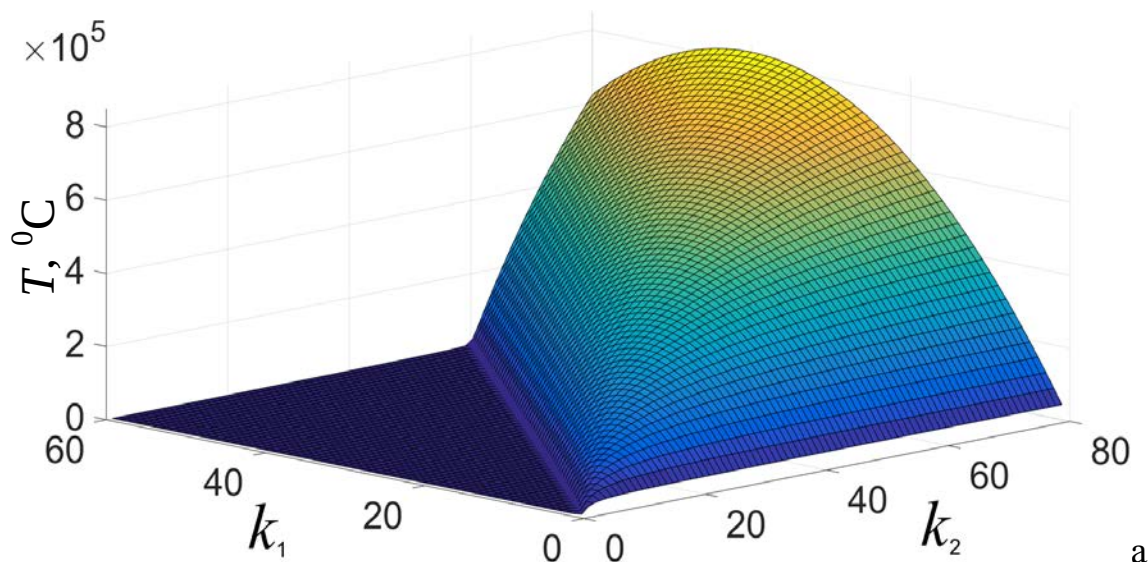
Розрахунки за моделлю (3.5), (3.6) показують (рисунок 3.35), що відведення тепла з системи лише за допомогою теплопровідності привело б до випадків, коли система розігрівалась би до захмарно високих температур (рисунок 3.35, б-в). Однак в рамках експериментальних досліджень такого сильного розігріву системи ніколи не спостерігається [54].

Іноді бувають випадки, коли інтенсивність ендотермічних процесів в системі значно домінує на екзотермічними. В таких випадках температура реакційної системи може значно знижуватися. Експериментальні дослідження підтверджують, що іноді температура досліджуваної системи може миттєво на короткий проміжок часу опускатися нижче температури кристалізації легкоплавкого компонента [54]. Результати рішень моделей

(3.5), (3.6) і (3.11), (3.12) також відображають можливість такого зниження температури системи при певних значеннях параметрів (рисунок 3.35, г). Однак, якщо при моделюванні враховується лише передача тепла за допомогою теплопровідності (3.5), (3.6), то подальший підйом температури системи, після різкого зниження, відбувається дуже плавно майже за лінійним законом (рисунок 3.35, г, лівий). Насправді ж, нагрів системи відбувається набагато швидше по іншому закону, що в більшій мірі відповідає проходженню теплообміну за допомогою теплового випромінювання (рисунок 3.35, г, правий), врахованого в моделі (3.11), (3.12).

Таким чином, порівняння двох різних змодельованих варіантів поведінки реакційної системи з урахуванням та без урахування передачі тепла за допомогою теплового випромінювання при різних точкових значеннях параметрів (рисунок 3.35) можна заключити, що якісний характер термодинамічних траєкторій в обох випадках не змінюється. Завдяки переносу тепла випромінюванням відбувається лише значно інтенсивніший теплообмін між реакційною системою і зовнішнім середовищем. Це, в свою чергу значно скорочує час виходу системи в стаціонарний режим і, одночасно, при певних значеннях керуючих параметрів, не дозволяє розігріватися системі до надвисоких температур, або ж опускатися на тривалий час нижче точки плавлення, що могло б призвести до кристалізації всієї рідини і припинення процесу реакційного спікання.

Для більш широкого розуміння ролі теплового випромінювання в термодинамічних процесах високотемпературного спікання, що протікають в системі Ni-Al, було побудовано поверхні, кожна з точок яких відображає значення максимальних температур, що досягаються в системі при різних точкових значеннях константи розчинення k_1 і швидкості реакції k_2 та при фіксованих значеннях інших параметрів моделі (рисунок 3.36).



а – не враховано теплове випромінювання; б – враховано

Рисунок 3.36 – Поверхні відображення розрахованих максимальних температур, що досягаються в реакційній системі Ni-Al в процесі синтезу інтерметаліду NiAl при значеннях параметрів: $k_1 = 1, 2, \dots, 60$; $k_2 = 1, 2, \dots, 80$; $k_3 = 1$, $T_a = 660^\circ\text{C}$, $T_0 = 660^\circ\text{C}$

Побудова поверхонь здійснювалася в середовищі Matlab 2015 для значень констант $k_1 = 1, 2, 3 \dots 60$ і $k_2 = 1, 2, 3 \dots 80$ шляхом рішення математичних моделей (3.5), (3.6) і (3.10), (3.11) для кожної комбінації значень цих параметрів на всьому указаному діапазоні з наступним

знаходженням максимальної температури в отриманій термокінетичній залежності. Результати (рисунок 3.36) вказують на першочергову роль теплового випромінювання в теплообміні системи із зовнішнім середовищем.

Зокрема, при врахуванні в моделі переносу тепла лише за рахунок теплопровідності (рисунок 3.36, а) для достатньо широкого діапазону значень розглядуваних параметрів спостерігається розігрів системи завдяки внутрішнім екзотермічним процесам до температур, що на порядки перевищують значення, отримані в експериментальних дослідженнях термокінетики таких систем [17, 20]. Проте, врахування в моделі ще й теплообміну випромінюванням, максимальні температури в системі при реакційній взаємодії для будь-яких пар значень розглядуваних констант не перевищують 2000 °С (рисунок 3.36, б), що відповідає більшості результатів експериментальних досліджень.

3.7 Висновки за розділом

Змодельовано високоенергетичні процеси синтезу інтерметалідів, що дало змогу оцінити вплив значень різних фізичних та хімічних параметрів на характер термокінетичної поведінки реакційної системи.

Встановлено, що характер термокінетичної траєкторії визначається, в першу чергу, конкуренцією внутрішніх процесів, що відбуваються в системі. Зокрема, різні співвідношення швидкостей ендотермічного процесу розчинення тугоплавкого компонента та екзотермічної реакційної взаємодії і кристалізації породжують різні за характером термокінетичні траєкторії, серед великого різновиду яких є можливими тепловий вибух та термокінетичні коливання. При цьому, врахування виду залежності рівноважної концентрації тугоплавкого компонента від температури дозволило підтвердити зроблені на основі експериментальних даних припущення, що з початком ініціювання реакційного процесу характери змін концентрацій та температур за часом дублюють в певній мірі одне одного.

Виявлено, що у високотемпературних процесах синтезу інтерметалідів домінуючу роль в теплообміні системи і зовнішнього середовища відіграє процес переносу енергії за допомогою теплового випромінювання. Саме завдяки йому температура реакційної системи не розігрівається до неприпустимо високих температур, коли внутрішні екзотермічні процеси тепловиділення значно домінують над протікаючими ендотермічними процесами. Крім того, за високих температур, саме теплове випромінювання є тим фактором, що дозволяє системі швидко приходити до теплової рівноваги.

Розраховано, за допомогою комп'ютерного експерименту в обраних діапазонах значень параметрів, можливі величини максимальних температур системи, частот термодинамічних коливань та характеру зміни термодинаміки для пар точкових значень параметрів моделі з цього діапазону і на основі одержаних результатів побудовано відповідні поверхні.

Головними результатами проведених за вище наведеними моделями комп'ютерних досліджень є розуміння впливу різних фізичних та хімічних процесів, а також значень температур зовнішнього середовища і ініціювання на характер протікання реакційних високотемпературних процесів спікання і їх результат. В перспективі це дасть можливість вираховувати наперед такі безпечні умови проведення реакційного спікання, які дозволять у найбільш економічний спосіб отримувати матеріал із заданими властивостями.

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОКІНЕТИКИ РЕАКЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ, ІНІЦІЙОВАНИХ КОНТАКТНИМ ПЛАВЛЕННЯМ, В ПЕРИТЕКТИЧНИХ І ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМАХ ІЗ ПОРОШКОВИХ МЕТАЛЕВИХ СУМІШЕЙ

Процеси консолідації реагуючих порошкових композицій суттєво відрізняються від спікання однорідних систем. Для них, в даний час, розроблені як фізичні [84], так і реологічні основи спікання [85]. Розглядається можливість існування різних механізмів спікання в нереакційних системах, як у твердофазному, так і рідкофазному станах [2, 86]. Однак, як правило, визначальним є домінуючий на конкретній стадії закон ущільнення. Тобто, роль інших механізмів на певних стадіях вважається настільки малою, що нею можна знехтувати. З цієї причини процеси колективної взаємодії не розглядаються. В роботі [55] при реакційному спіканні грубодисперсних композицій виявлено як активне ущільнення, коли спостерігається значна усадка, так і сильний ріст зразків. Хоча в фізико-хімічному відношенні процеси взаємодії принципово не відрізнялись. Існування граничних значень концентрації реагуючого компонента свідчить про існування в реакційних системах багатоваріантної поведінки, яка, безумовно, пов'язана з колективними процесами взаємодії, що і підтверджується виникненням просторово-організаційних дисипативних структур.

Як відомо, колективні процеси в твердофазних системах з дифузією при генерації вакансій зовнішніми потоками нейтронів призводять не лише до розбухання, але також и до концентраційного розшарування, навіть у бінарних сплавах [87].

В реакційних композиціях, при розкладі тугоплавких сполук, надлишкова генерація вакансій призводить до активації спікання [88]. При реакційному спіканні складних нерівноважних композицій, в умовах

контактного плавлення, ініціюються реакції синтезу чи розкладу сполук. При цьому виникають потужні дифузійні, конвективні та капілярні гетеропотоки. Особливо, це спостерігається при розчиненні тугоплавкого компонента в перитектичній рідині і одночасному проходженні реакції синтезу. При цьому неможливо однозначно визначити ту чи іншу роль кожного окремого процесу. Однак, як правило, неспіврозмірно більша вільна енергія, що звільняється при реакційних процесах, йде не на консолідацію, а на ріст пористості, причому саме макроскопічної. Звісно, в такому разі постає задача спрямувати цю енергію на процеси консолідації пористих композицій [59]. Дана задача може бути виконана лише при повному розумінні механізмів колективної взаємодії в порошковому реагуючому середовищі. Важливість розуміння цих механізмів визначається задачами програмування технологічної поведінки і, відповідно, фізико-механічних та технологічних властивостей кінцевого продукту.

Рівноважні фізико-хімічні системи можна класифікувати за характером взаємодії, наприклад, таким чином: перитектичні, евтектичні, з інконгруентно і конгруентно утворюваними сполуками.

У випадку порошкових реакційних сумішей динаміка нерівноважних процесів залежить від великої кількості факторів. Віддаленість системи від стану рівноваги, а відповідно, і величина потоків викликана цим, будуть визначати термодинамічну траєкторію та макроскопічну поведінку всієї системи. Тому у даному розділі поставлена задача експериментального вивчення термодинаміки реакційних процесів в металевих системах і встановлення впливу всіх керуючих факторів на них. Зокрема, дослідження ролі віддаленості системи від стану рівноваги при різних величинах вільної хімічної енергії реакцій, що відбуваються в порошковому середовищі, ролі початкових умов проведення процесу та ін.

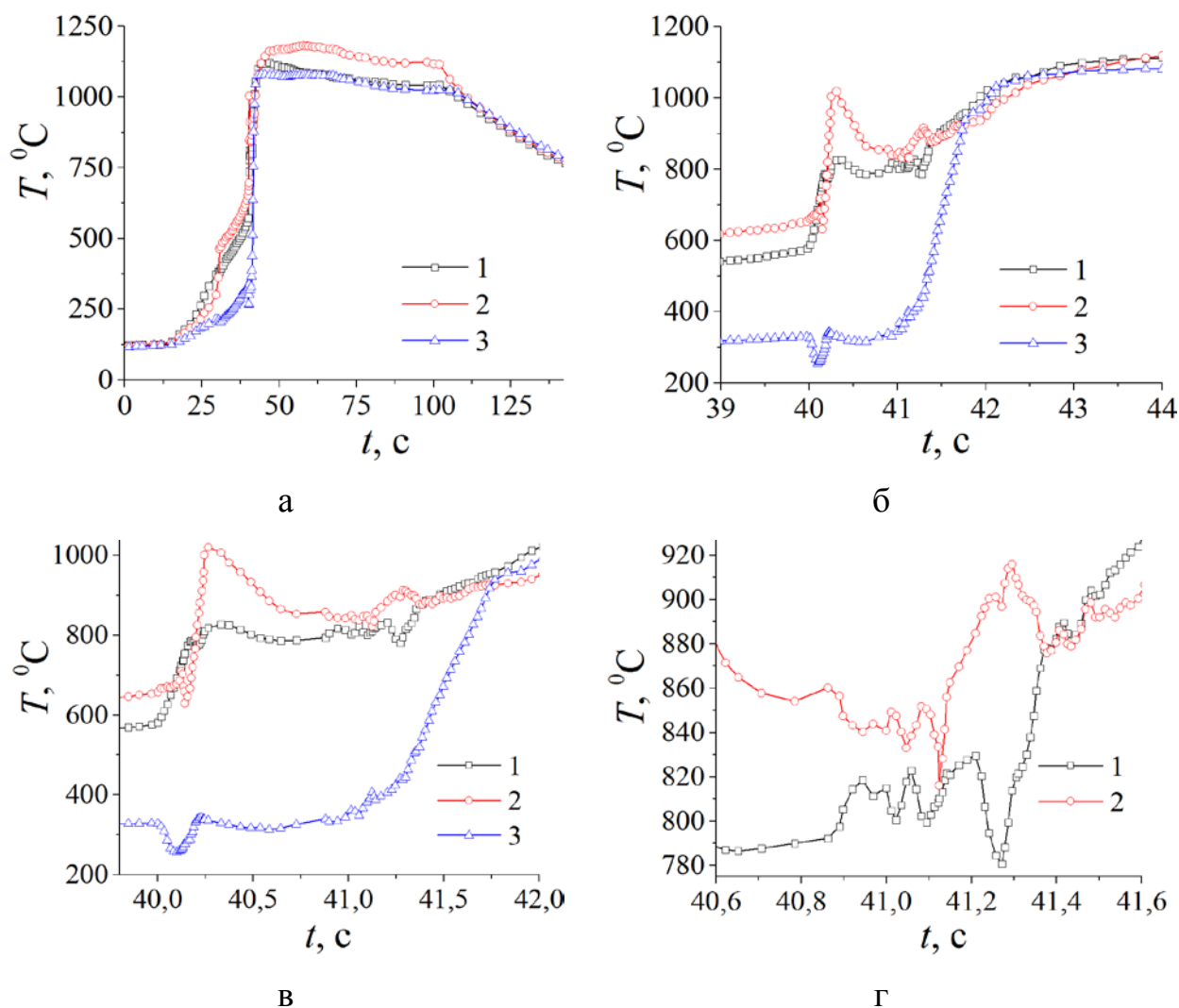
4.1 Дослідження термодинаміки реакційних процесів в порошкових системах нікелю з алюмінієм в широкому концентраційному інтервалі

Ініціювання процесу взаємодії, якщо порошки вихідної суміші не містять інших легкоплавких елементів, в більшості випадків відбувається з появою рідкої фази, а в даному випадку – при контактному перитектичному плавленні (640°C) в системі алюміній-нікель (рисунок 4.1, в). Ініціювання можливе і при більш низьких температурах, якщо один з компонентів сильно деформований. Релаксація пластичної деформації проходить з виділенням теплової енергії, яка може спричинити підйом температури до точки контактного плавлення [89].

Реакції окиснення пористих зразків також можуть виступати ініціюючим фактором процесів прямого синтезу інтерметалідів. Як свідчать термодинамічні залежності, на великих часових інтервалах, з першого погляду, спостерігається загальна закономірність взаємодії при переході лінійної області росту температури в стадію самозагострення процесу (рисунок 4.1, а). Однак, при більш ретельному вивченні термодинамічної траєкторії на окремих малих часових інтервалах, можна виявити області виникнення термодинамічних коливань (рисунок 4.1, в, г). Їх існування свідчить про конкуренцію процесів взаємодії.

Крім основних конкуруючих процесів: розчинення твердого тугоплавкого компоненту в перитектичній рідині, реакцій синтезу та кристалізації є можливим і конвекційне та капілярне переміщення рідини. В таких умовах в кожному елементі об'єму пористого зразка можливі різні еволюційні траєкторії руху реакційної системи до рівноваги (рисунок 4.1). Крім того, достатньо наочно проглядається хвильовий характер тепло переносу в системі. Так, осциляції температури, що спостерігаються в досліджуваному зразку на відстані 4 мм, знаходяться в протифазі одна з одною.

Швидкості росту температури на стадії самозагострення екзотермічної реакції відрізняються в різних об'ємах пресовки, що пов'язано із впливом процесів, які відбуваються дещо раніше в окремих частинах заготовки. Супутні процеси можуть також впливати на термодинаміку реакційної взаємодії.



a – загальний вигляд; *б, в, г* – фрагменти

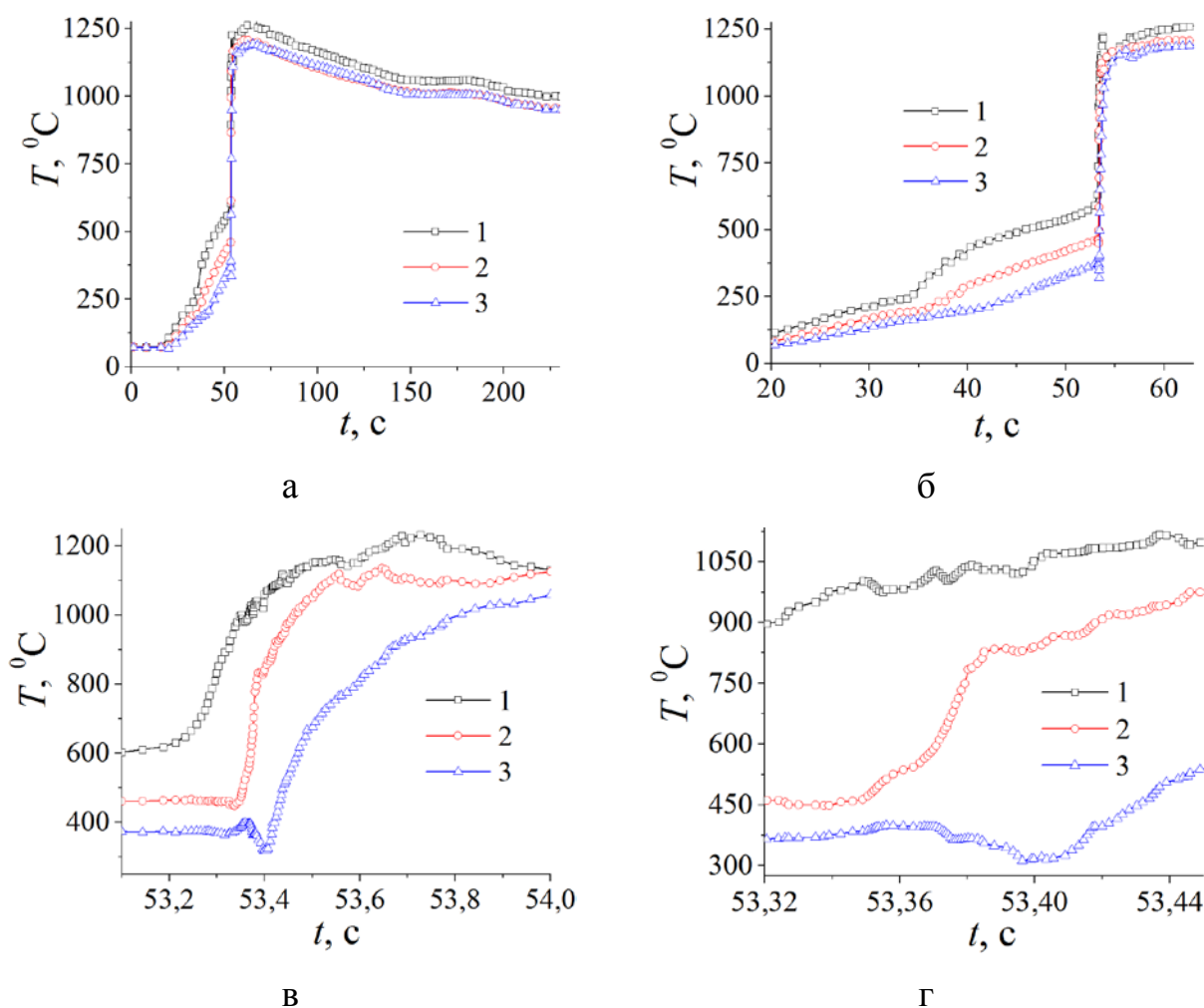
Рисунок 4.1 – Термодинаміка контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-10Al: 1, 2, 3 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву

При односторонньому нагріванні, так чи інакше, вздовж фронту поширення тепла наявна множина початкових та граничних умов виникнення реакційного процесу. До того ж, порошкова система з характерним

Гаусівським розподілом за розміром частинок, а також їх характером та формою, додатково розширює цю множину.

Оскільки процес реакційної взаємодії, ініційований контактним плавленням, є нерівноважним, а в динамічному відношенні – нелінійним, природно, є можливість очікувати багатоваріантної поведінки системи. Це зумовлено відмінностями граничних та початкових умов ініціювання реакції, а також нелінійним механізмом взаємодії в самій реакційній системі. Тобто, синергетичним характером самої взаємодії.

При підвищенні вмісту алюмінію спостерігається збільшення швидкості росту температури (рисунк 4.2).



a – загальний вигляд; *б, в, г* – фрагменти

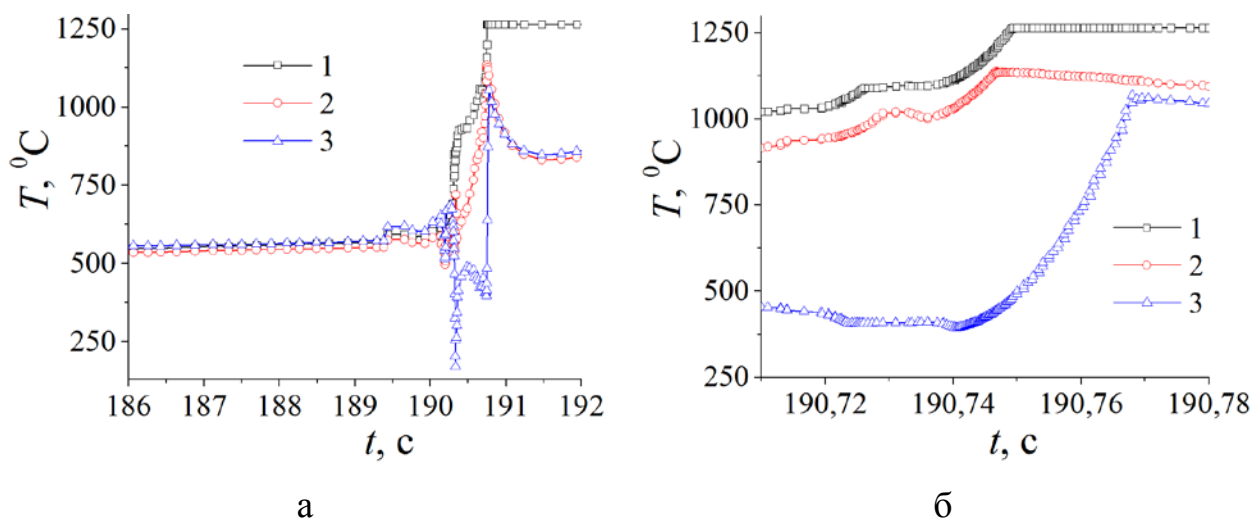
Рисунок 4.2 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-17Al: 1, 2, 3 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву

В рамках лінійної нерівноважної термодинаміки це пояснюється тим, що потік пропорційний величині термодинамічної сили.

Подальше збільшення концентрації алюмінію в суміші призводить до зростання термодинамічної сили (рисунк 4.3) і, відповідно, при цьому змінюється характер термодинамічної еволюції. Нелінійний характер термокінетичної траєкторії проявляється на стадії самозагострення. Таким чином, внутрішній нелінійний закон взаємодії проявляє себе при посиленні термодинамічної сили і збільшенні швидкості росту температури.

При вмісті алюмінію в суміші, що відповідає еквіатомному складу інтерметаліду NiAl , спостерігається різке підвищення швидкості росту температури. При такому складі суміші вільна енергія є максимальною, однак це призводить не лише до підвищення швидкості росту температури, але і до різкої зміни термокінетичної траєкторії в окремих об'ємах зразка.

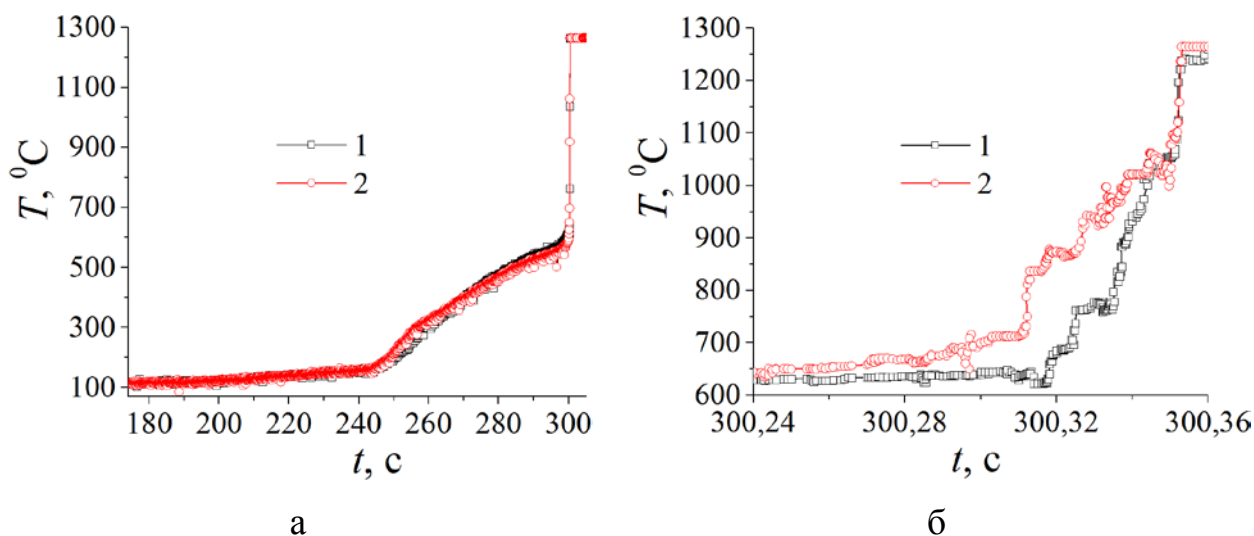
Саме при цьому складі суміші система стає максимально нерівноважною, що, власне, позначається на існуванні багатоваріантності термокінетичної поведінки.



a – загальний вигляд; b – фрагмент

Рисунок 4.3 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-33Al : 1, 2, 3 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву

Слід звернути увагу на характер термокінетичної траєкторії в області процесу самозагострення. З переходом в концентраційну область існування інтерметалідів, термокінетичні залежності мають експоненціальний характер з випуклістю донизу. (рисунки 4.3-4.5). Відповідно, спостерігається і максимальна швидкість росту температури, що відрізняється на порядки. Однак, така поведінка може спостерігатися в окремих об'ємах зразка із сумішей з відхиленням від еквіатомного складу з більшим або меншим вмістом одного чи іншого компонента (рисунок 4.2, г). Це може бути обумовлено капілярним рухом рідкого розплаву, який призводить до зміни складу реакційної суміші в локальному об'ємі. Не виключено і виникнення процесів суперпозиції теплових та концентраційних хвиль [54].

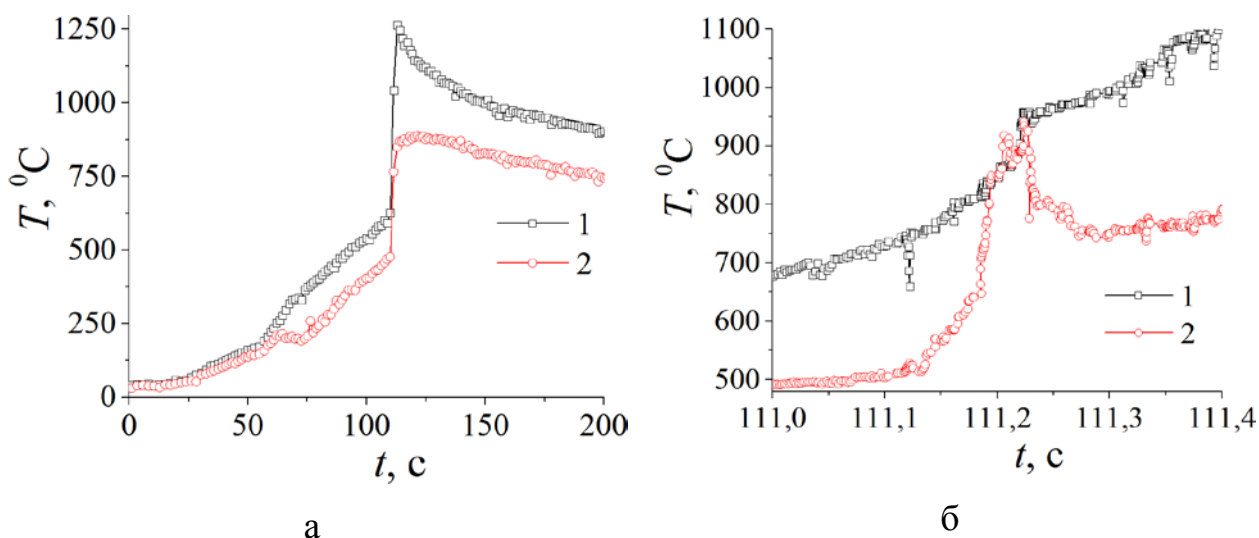


a – загальний вигляд; *б* – фрагмент

Рисунок 4.4 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-42Al: 1, 2 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2 і 6 мм від поверхні нагріву

По суті, насправді змінюється механізм реакційної взаємодії. Зміна швидкості росту температури, що викликана екзотермічним процесом,

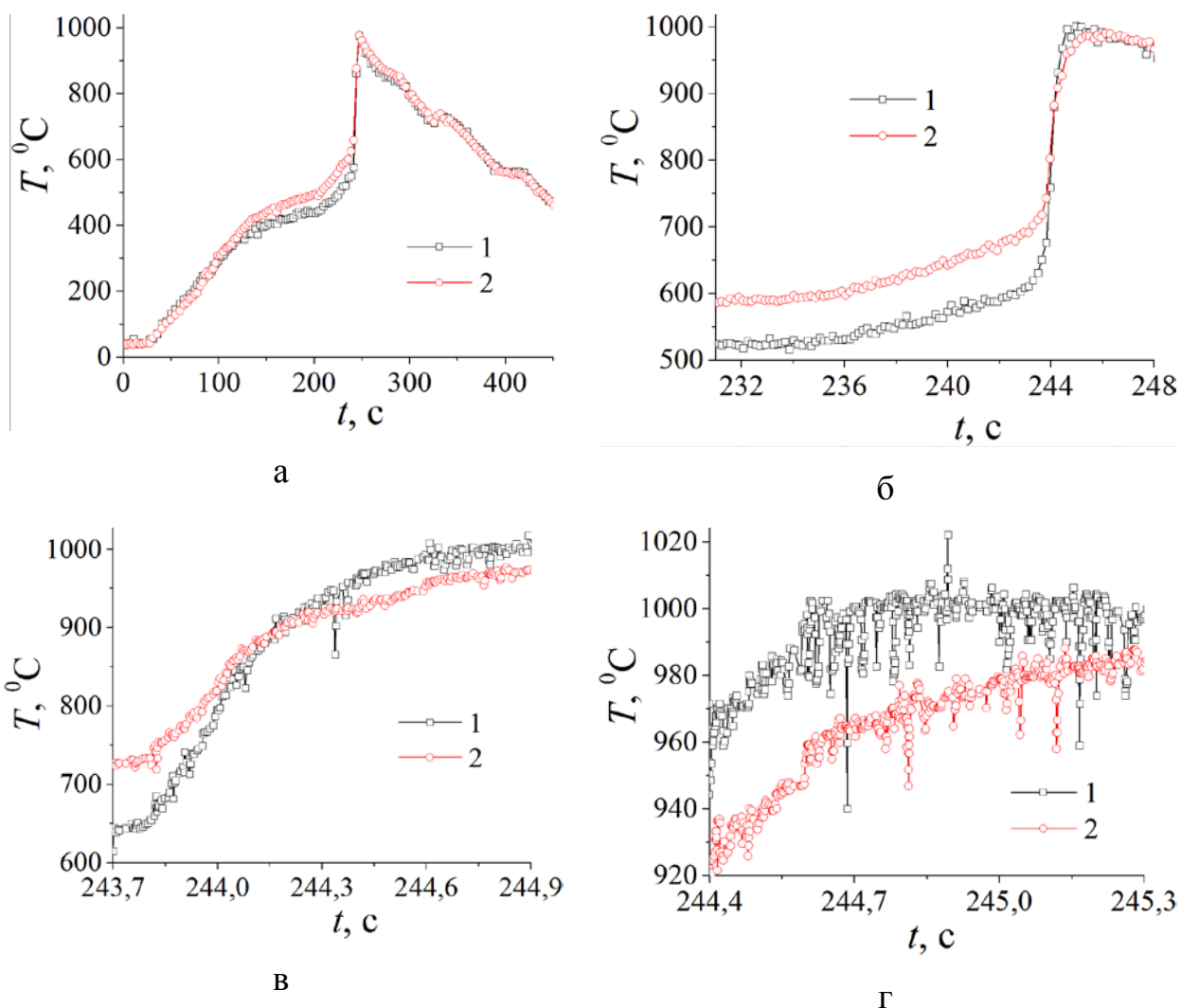
причому на декілька порядків, свідчить про існування ланцюгової стадії реакції чи детонації.



a – загальний вигляд; *б* – фрагмент

Рисунок 4.5 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-47Al: 1, 2 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2 і 6 мм від поверхні нагріву

Однак, з підвищенням вмісту алюмінію до 65%, що відповідає двохфазній області існування в рівноважних умовах рідкого розчину алюмінію з інтерметалідом NiAl_3 , спостерігаються термокінетичні коливання при максимальних температурах (рисунок 4.6). Вони пов'язані з виникненням часової дисипативної структури, теоретично передбаченої в роботі [29]. Дана дисипативна структура є тепловою та концентраційною. Однак, вона не може існувати тривалий час, оскільки система має релаксувати до стану рівноваги. В той же час, нелінійний закон взаємодії в області деякої обмеженої множини параметрів має автоколивальну поведінку температури і характер виникнення концентраційних хвиль.



a – загальний вигляд; *б, в, г* – фрагменти

Рисунок 4.6 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-65Al: 1, 2, 3 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву

Існування термокінетичних коливань було показано при комп'ютерному експерименті в попередньому розділі. Достатньо зрозуміло, що конкуренція декількох елементарних процесів, при наявності зворотного теплового зв'язку, буде приводити реакційну систему до характерної нелінійної поведінки.

Співставляючи результати визначення максимальних швидкостей росту температури на стадії самозагострення контактної взаємодії (рисунок 4.7), слід встановити області зміни механізмів взаємодії компонентів, і тим

самим віднайти границі безпечного проведення синтезу інтерметалідів, реакційного спікання, виплавки лігатур. Особливо необхідно виявляти області детонації, при якій може відбуватися викид газів із захопленням розплавленого металу. Швидкість росту температури при детонації значно перевищує експериментально встановлені значення на стадії самозагострення.

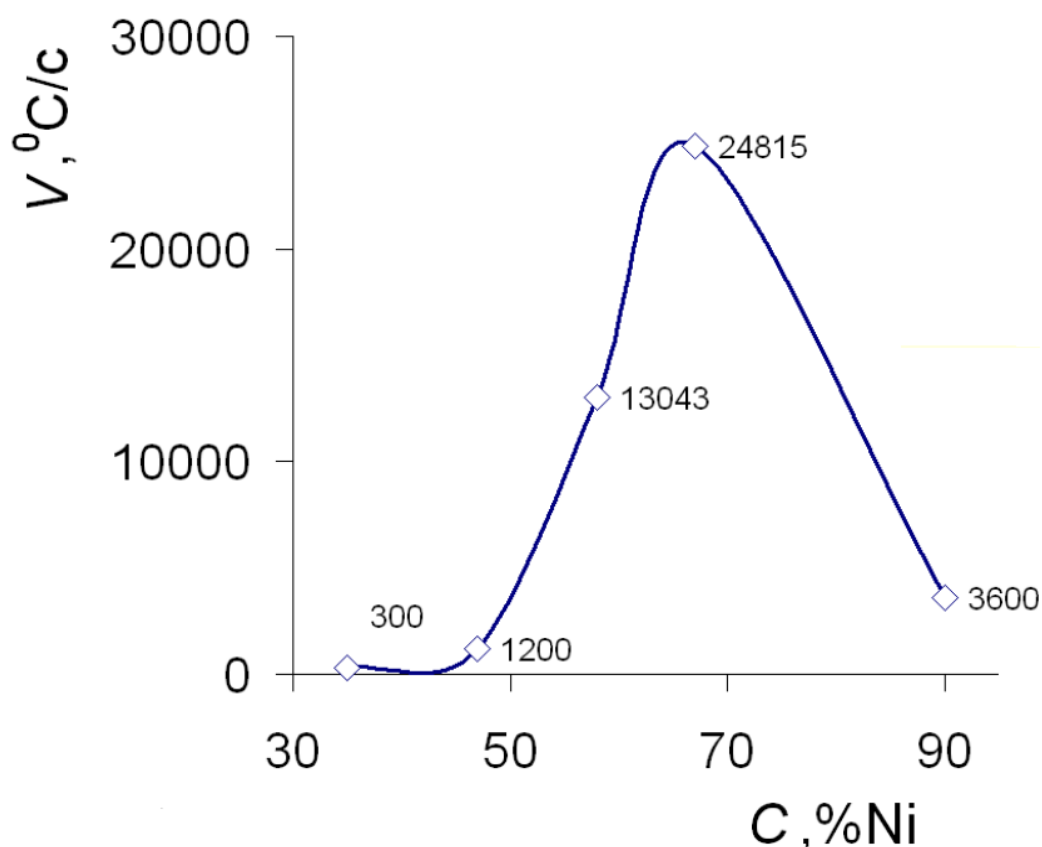


Рисунок 4.7 – Залежність максимальних швидкостей росту температури від концентрації реагуючих компонентів суміші Ni-AL

Отримані результати розкривають колективний характер реакційних процесів за участю екзотермічних реакцій, ініційованих контактним плавленням в перитектичних системах. Важливими факторами є ступінь віддаленості системи від рівноваги, величина термодинамічної сили процесу взаємодії чи запасеної вільної енергії процесу. У всіх областях незворотного процесу проявляється нерівноважний характер взаємодії з властивою йому нелінійною траєкторією зміни температури. Багатоваріантність

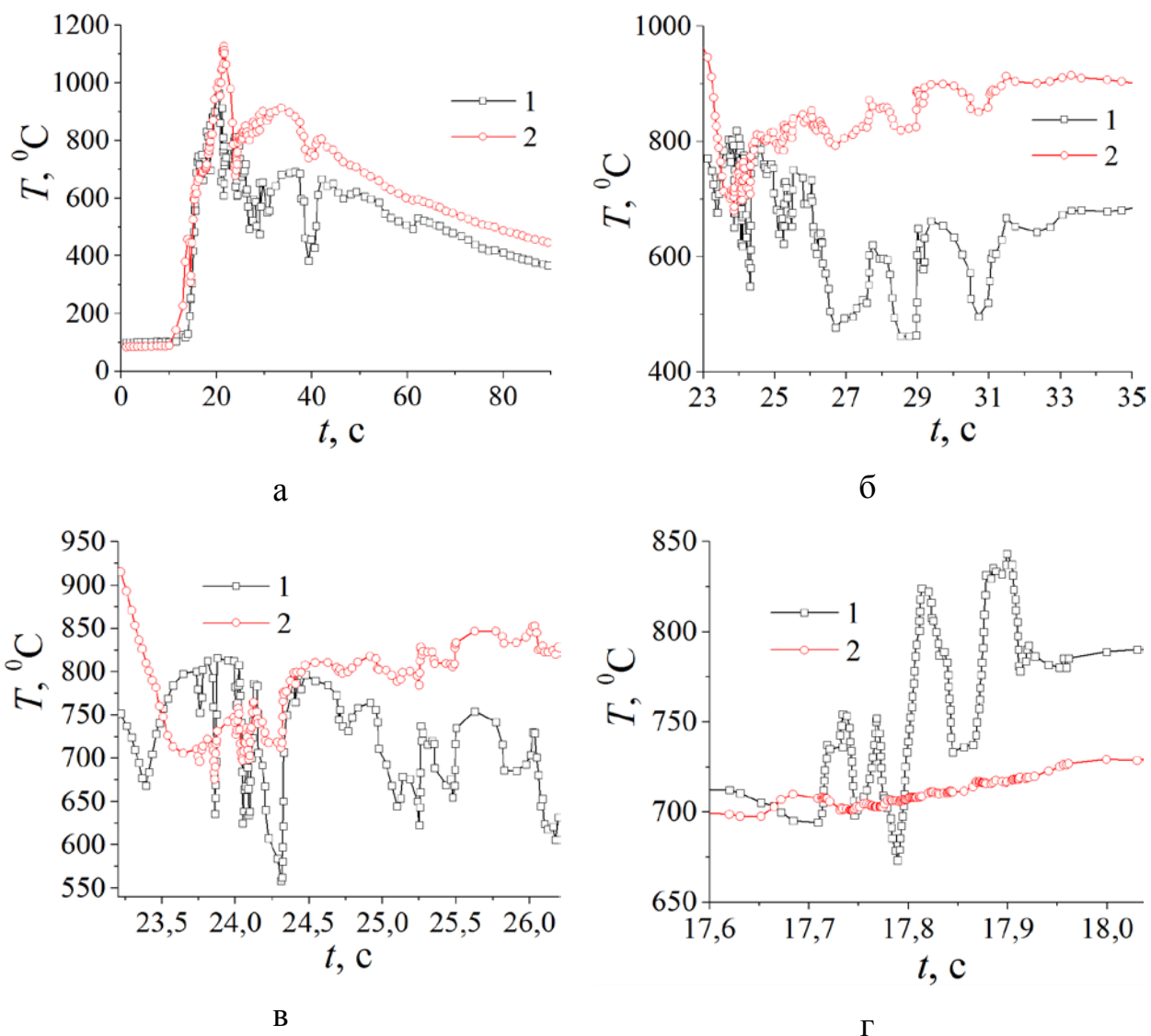
термокінетичних траєкторій є наслідком колективних процесів при русі реакційної системи до рівноваги.

Із розуміння природи вказаних вище процесів реакційної взаємодії впливає ряд практичних задач. Перш за все, розуміння того, яким чином можливо спрямувати таку велику кількість енергії, що звільнюється, на консолідацію композицій, безпечний синтез інтерметалідів та лігатур. Крім того, це розуміння сприяє реалізації технологічних процесів реакційної пайки, а також, враховуючи такі високі швидкості росту температури, розширює можливості для створення нових технологій і процесів синтезу існуючих та, в першу чергу, перспективних матеріалів.

4.2 Дослідження термокінетики реакційних процесів в порошкових системах титану з алюмінієм в широкому інтервалі концентрацій

Процес взаємодії в системі титан-алюміній, ініційований контактним плавленням, дійсно є в значній мірі нелінійним, судячи з характеру термокінетичної траєкторії (рисунок 4.8). Достатньо наочно проглядається відмінність траєкторій зміни температури в різних областях зразка. На них існують часові інтервали, де спостерігаються ефекти синхронізації. Так само помітні й ділянки з асинхронною поведінкою. Все це є ознаками складної поведінки нерівноважної фізико-хімічної системи, розуміння якої дозволить розробляти безпечні технологічні процеси синтезу інтерметалідів.

Слід зазначити, що швидкість взаємодії в системі титан-алюміній значно менша (рисунок 4.9), ніж в системі нікелю з алюмінієм, незважаючи на те, що ентальпії утворення інтерметалідів є співрозмірними в цих системах [83]. При цьому якісний характер термокінетики відповідає теоретичним закономірностям, отриманим на основі розвитку модельних уявлень[90]. Існує достатньо тривалий латентний період з незначним ростом температури, в той час як стадія самозагострення екзотермічної реакції триває 0,32-0,35 с.

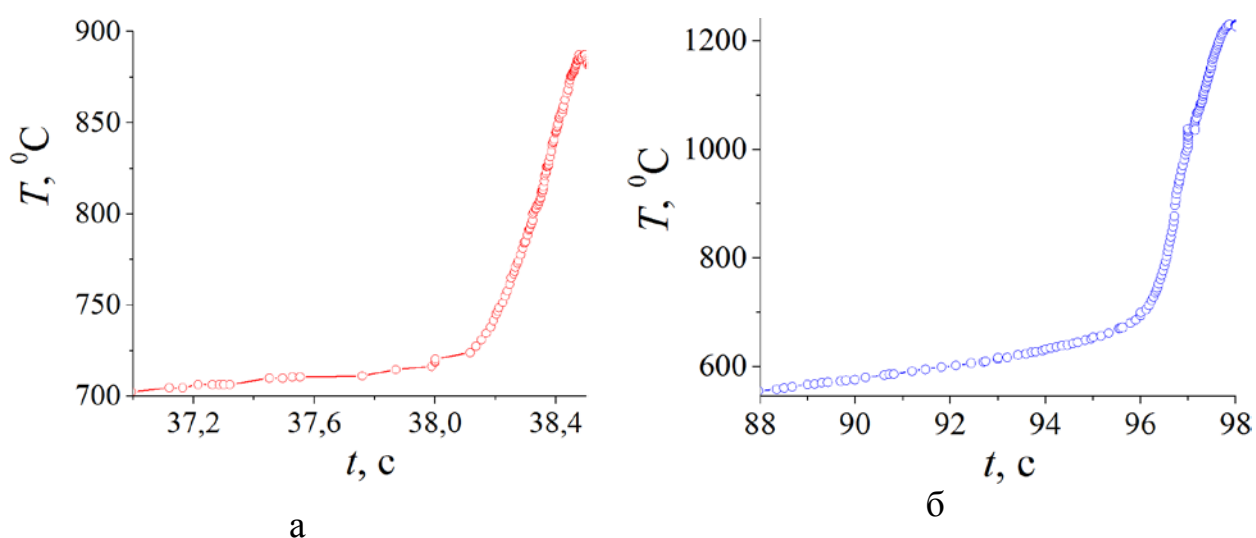


a – загальний вигляд; *б, в, г* – фрагменти

Рисунок 4.8 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ti-40Al: 1, 2, 3 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву

Вміст алюмінію в складі реакційної суміші у відповідності зі стехіометрією TiAl_3 суттєво не позначається на характері термокінетичної траєкторії. Необхідно зазначити, що латентний період може бути різним і залежить від швидкості нагріву та величини теплового потоку на момент появи рідкого металу. При зменшенні вмісту алюмінію величина максимальних температур в екзотермічному процесі дещо нижча (рисунок

4.10), оскільки при цьому потрапляємо в область двофазного існування металу з інтерметалідом. В той же час, термокінетична траєкторія також, суттєво, нелінійна. Однак, на термокінетичних траєкторіях достатньо наочно проглядається детонаційний характер синтезу інтерметалідів. Якщо на початковій стадії процесу спостерігається характерне послідовне запізнювання стадії самозагострення за глибиною розміщення термопар, то при подальшому його протіканні спостерігаються два детонаційні спалахи. Це, ймовірно, пов'язано із синтезом сполуки і її, практично, миттєвій кристалізації.



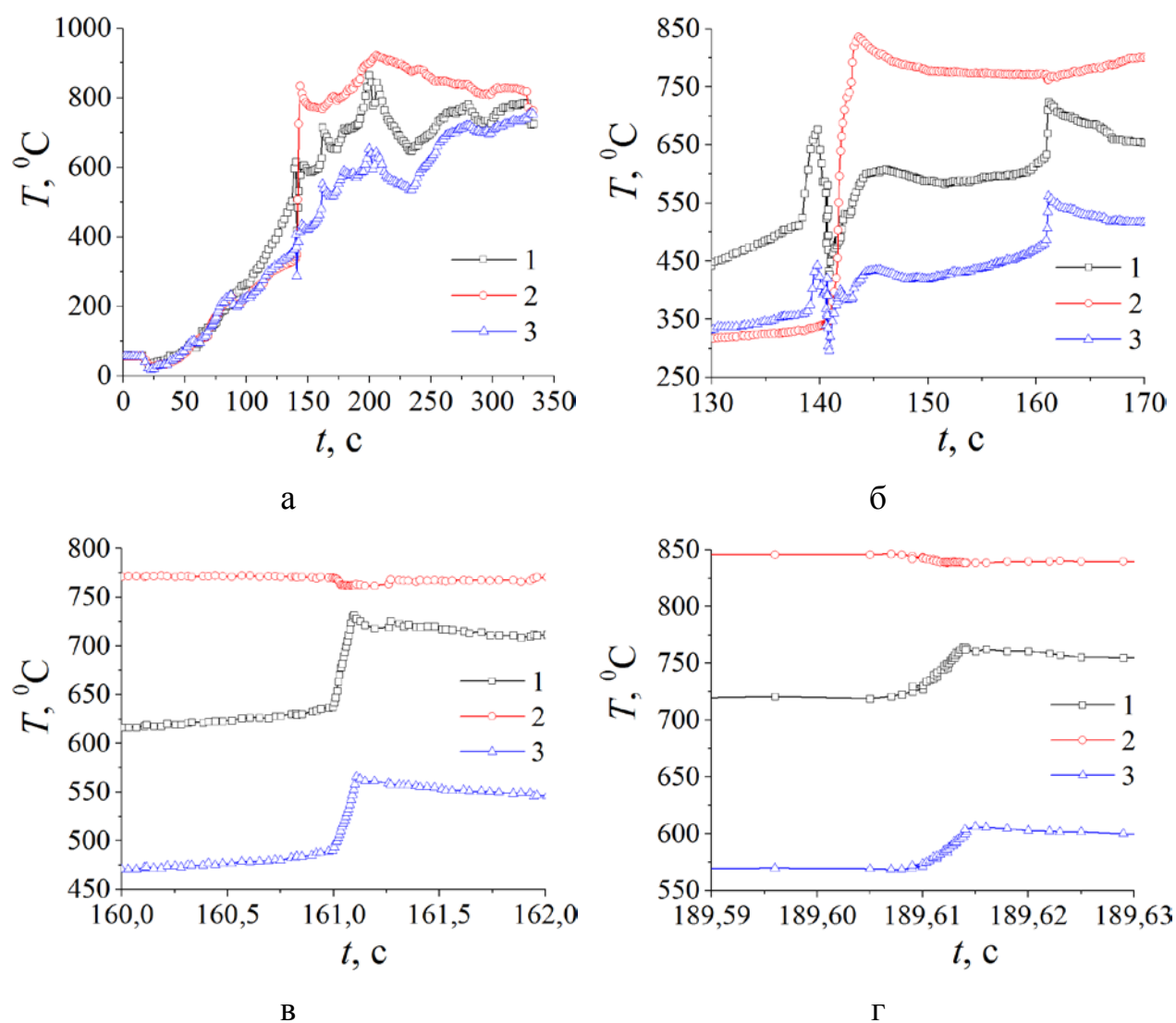
a – Ti-40Al; *б* – Ti-62,7Al

Рисунок 4.9 – Термокінетика початкової стадії контактної взаємодії

При синтезі інтерметаліду, що відповідає стехіометричному складу TiAl_3 (рисунок 4.11), спостерігаються декілька типів поведінки. На початковій стадії просліджується характерний сплеск температури, що пов'язано із релаксацією деформаційного зміцнення, обумовленого наклепом при пресуванні зразків. Виділеної при цьому енергії достатньо для нагріву та контактного плавлення в реакційній суміші. В цей період спостерігається лінійний характер зміни температури з періодичним миттєвим виходом на осцилюючу траєкторію і з подальшим переходом на стадію самозагострення.

Після досягнення системою максимальної температури відбувається її зниження, що пов'язано із розчиненням інтерметаліду в рідкому розчині.

Збільшення концентрації алюмінію до значень, де в рівноважних умовах існують алюміній з інтерметалідом TiAl_3 , призводить до виникнення декількох різних за характером поведінки зон на термодинамічній траєкторії (рисунк 4.12). Однак, при цьому суттєвої нелінійності не спостерігається.

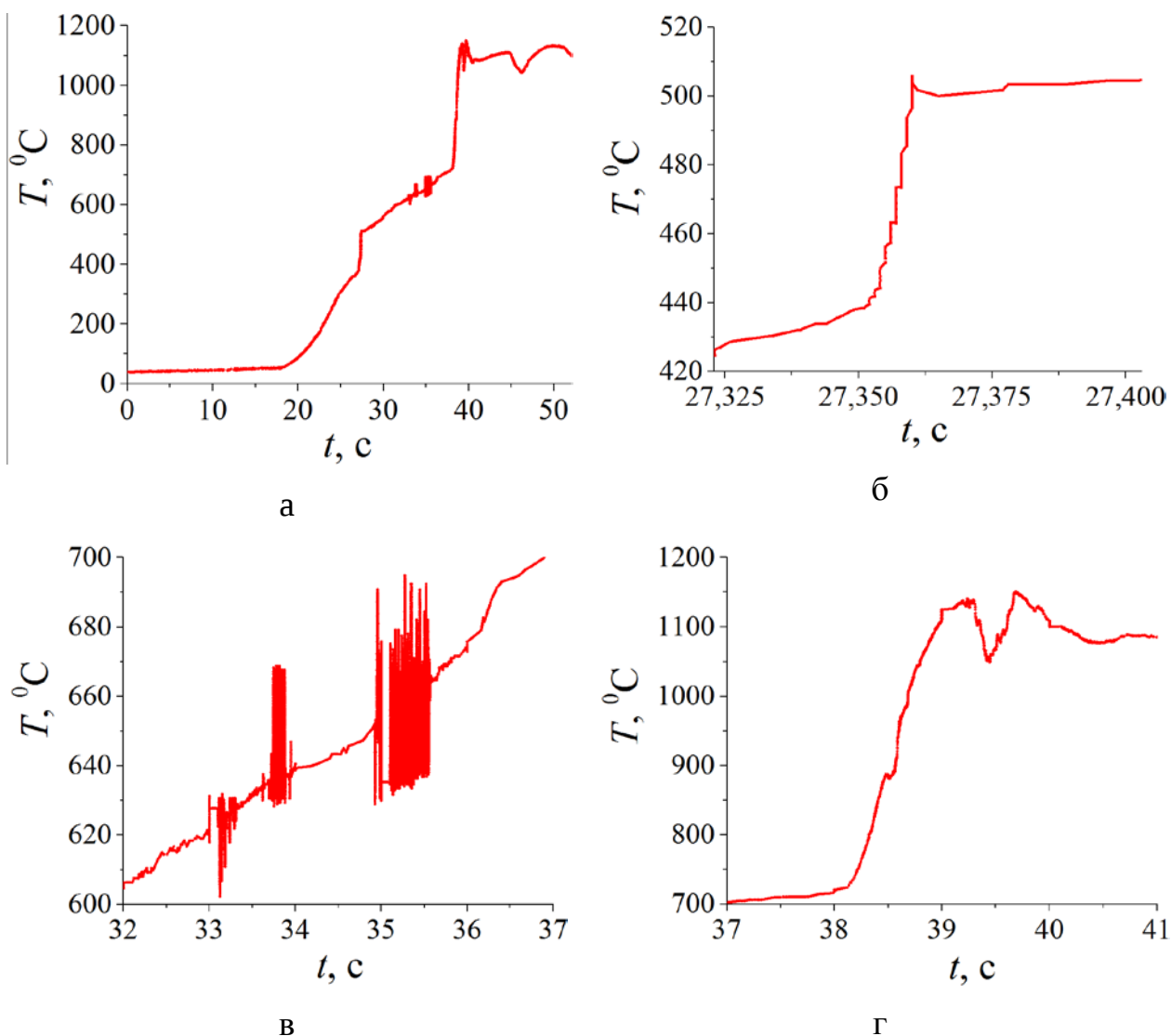


a – загальний вигляд; *б, в, г* – фрагменти

Рисунок 4.10 – Термодинаміка контактної взаємодії в порошковій суміші Ti-20Al : 1, 2, 3 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву

Це пов'язано зі зниженням термодинамічної сили процесу, оскільки в цій області тепло від екзотермічної реакції розсіюється у зв'язку з надлишковим вмістом металічної складової на основі алюмінію.

Слід відзначити, що в сумішах титану з алюмінієм термодинамічна сила дещо менша (25-50 %) у порівнянні з системою нікелю з алюмінієм [83]. Однак, швидкості синтезу на стадіях самозагострення відрізняються на порядки. Це може бути обумовлено різницею швидкостей розчинення, коли більш тугоплавкий компонент розчиняється з меншою швидкістю.



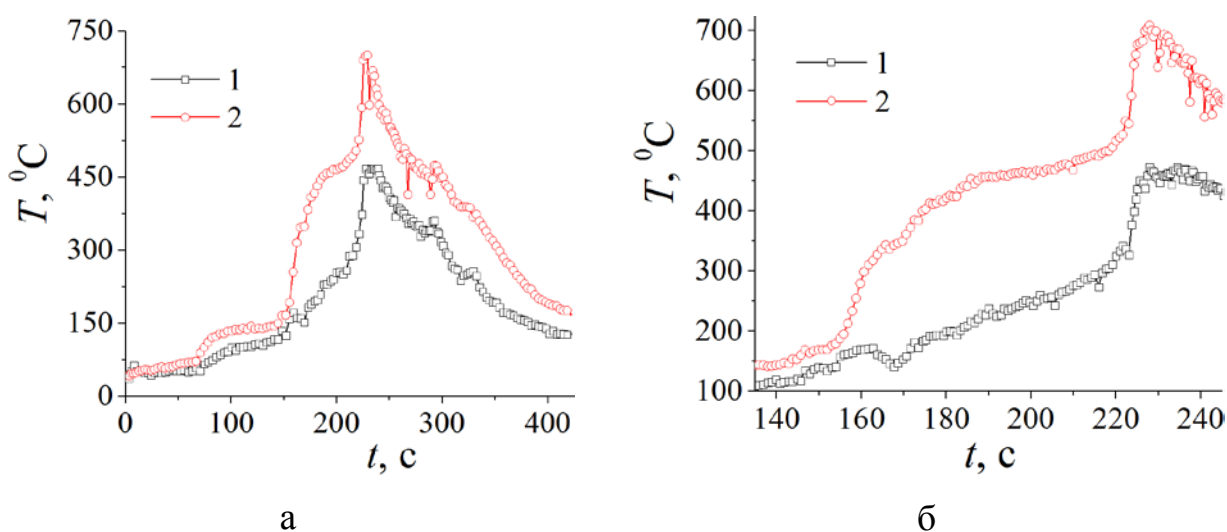
a – загальний вигляд; *б, в, г* – фрагменти

Рисунок 4.11 – Термокінетика контактної взаємодії в системі Ti-62,7Al

В більшості випадків, режим самозагострення починається при температурах дещо нижчих точки контактного плавлення. Це обумовлено

виділенням тепла релаксації, а також підвищеною реакційною здатністю деформованої при холодному пресуванні порошкової суміші. Оскільки з аналогічними за складом заготовками, спресованими при невеликих навантаженнях, такого явища при спіканні не спостерігається.

Отримані результати свідчать про достатньо складну поведінку реакційних сумішей. Крім того, ймовірно, густина пресовок також відіграє важливу роль в характері взаємодії. В одних випадках відбувається синхронізація термокінетичних траєкторій, а в інших такого не спостерігається.



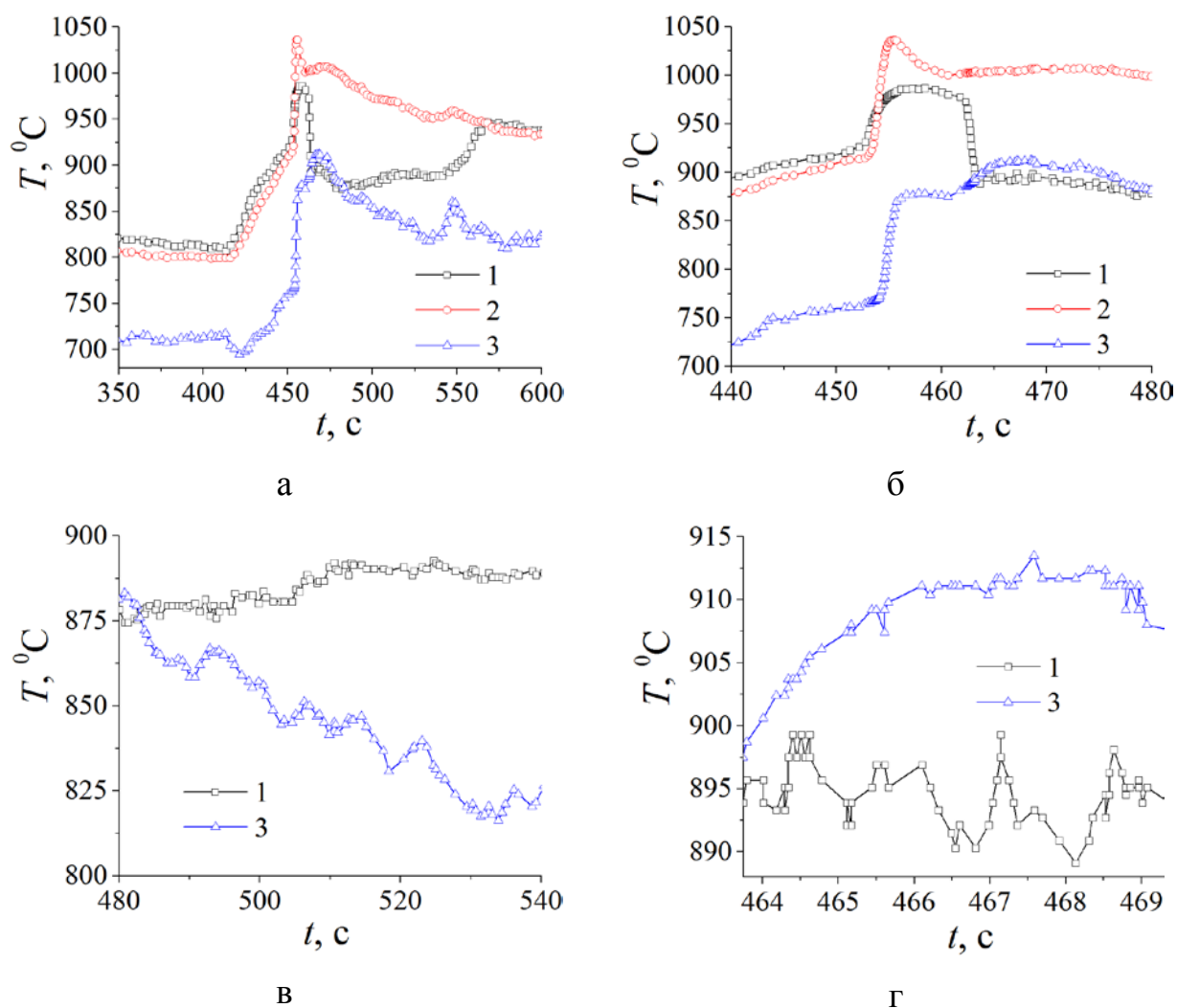
a – загальний вигляд; *б, в, г* – фрагменти

Рисунок 4.12 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ti-75Al: 1, 2 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2 і 6 мм від поверхні нагріву

4.3 Дослідження термокінетики реакційних процесів в системі нікелю з титаном

Активна взаємодія титану з нікелем починається при температурі контактного плавлення (рисунок 4.13), що відповідає температурі першої евтектики в системі [32]. На термокінетичній траєкторії просліджується характерний сплеск температури, спричинений проходженням екзотермічної

реакції утворення інтерметаліди. При цьому спостерігається послідовне поширення фронту реакції по всьому об'єму зразка. Крім того, менш активна взаємодія відбувається в кінетичній області поблизу температури поліморфного перетворення титану. Тобто, поліморфне перетворення активує процес взаємодії титану з нікелем в результаті підвищеної дифузійної активності атомів титану. Безсумнівно, це слід враховувати при реакційному спіканні та синтезі інтерметалідів і при розробці відповідних технологій. Оскільки це дає можливість підняти температуру в системі не за

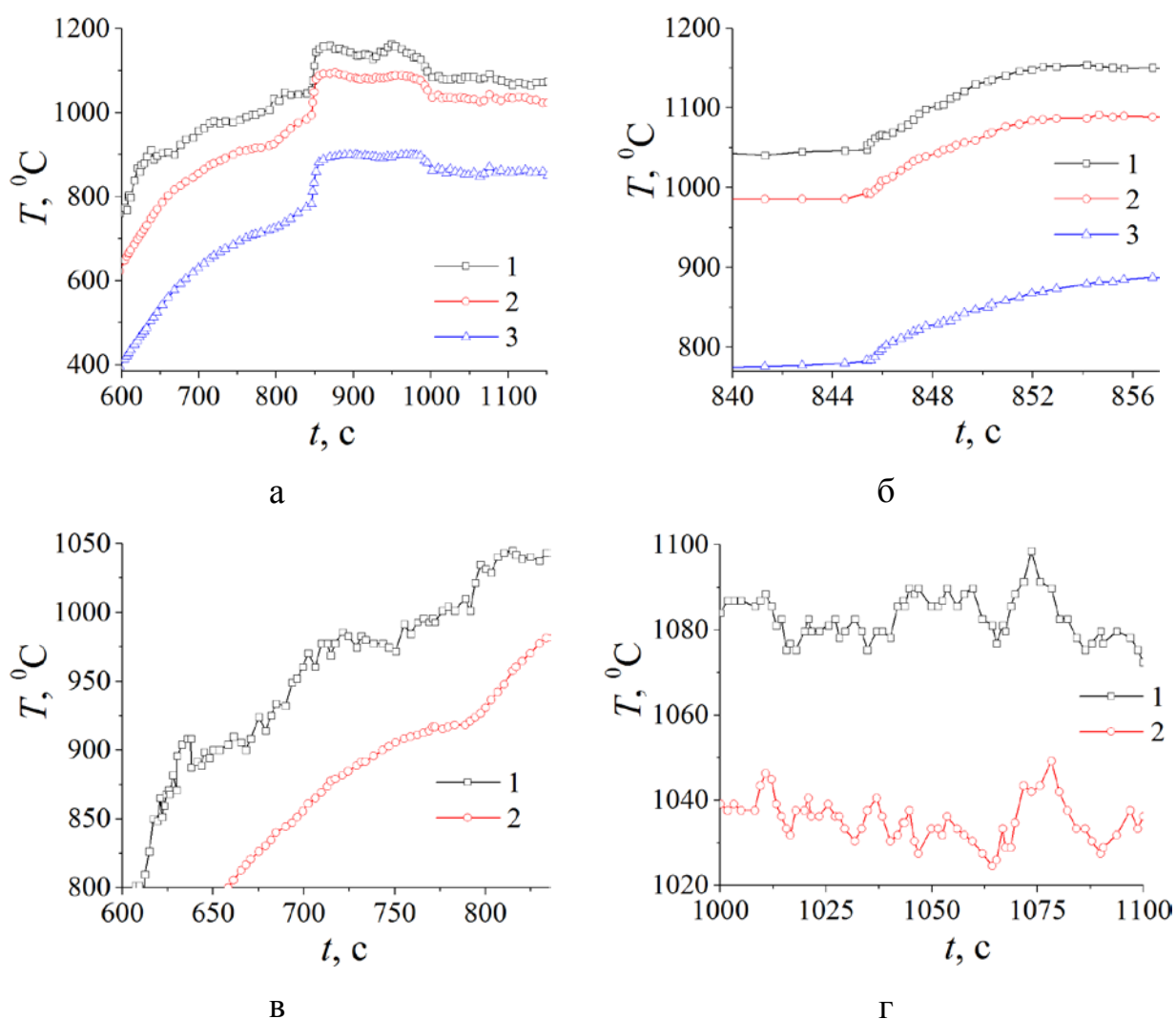


a – загальний вигляд; *б, в, г* – фрагменти

Рисунок 4.13 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-15Ti: 1, 2, 3 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм

рахунок зовнішнього нагріву, а завдяки виділенню внутрішньої енергії.

При односторонньому нагріванні початкові умови ініціювання реакції є різними, що пов'язано з характером розподілу температури. Власне, в різних об'ємах зразка при всіх технологічних методах синтезу температура не є константою. В залежності від її значень і час реакційної взаємодії є різним для різних ділянок. Аналогічно, і при охолодженні, температура буде різною. Не можна однозначно зробити висновок про поширення реакції при температурі контактного плавлення, оскільки існує латентний період (рисунки 4.13-4.14).



a – загальний вигляд; $б, в, г$ – фрагменти

Рисунок 4.14 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ti-15Ni: 1, 2, 3 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву

Як правило, при малих швидкостях нагріву спостерігаються режими самозагострення процесу після тривалого латентного періоду. При односторонньому нагріві за рахунок зовнішньої енергії може відбуватися плавлення без ініціювання реакції (рисунок 4.14) в тій ділянці зразка, де температура перевищує евтектичну точку.

В цьому випадку ініціювання проходить у внутрішній області зразка і має детонаційний характер (рисунок 4.14, б). Після закінчення реакції спостерігається осцилююча зміна температури (рисунок 4.14, г), що спричинено конкуренцією теплових процесів розкладу та синтезу інтерметаліду.

4.4 Дослідження термодинаміки реакційних процесів в системі нікелю з оловом

При взаємодії олова з нікелем тепловий ефект є незначним, що проявляється лише прискоренням темпу нагріву на термодинамічній траєкторії (рисунок 4.15).

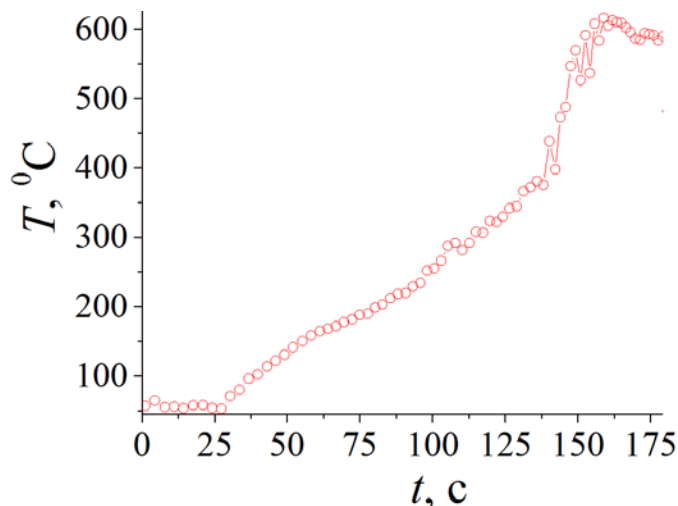
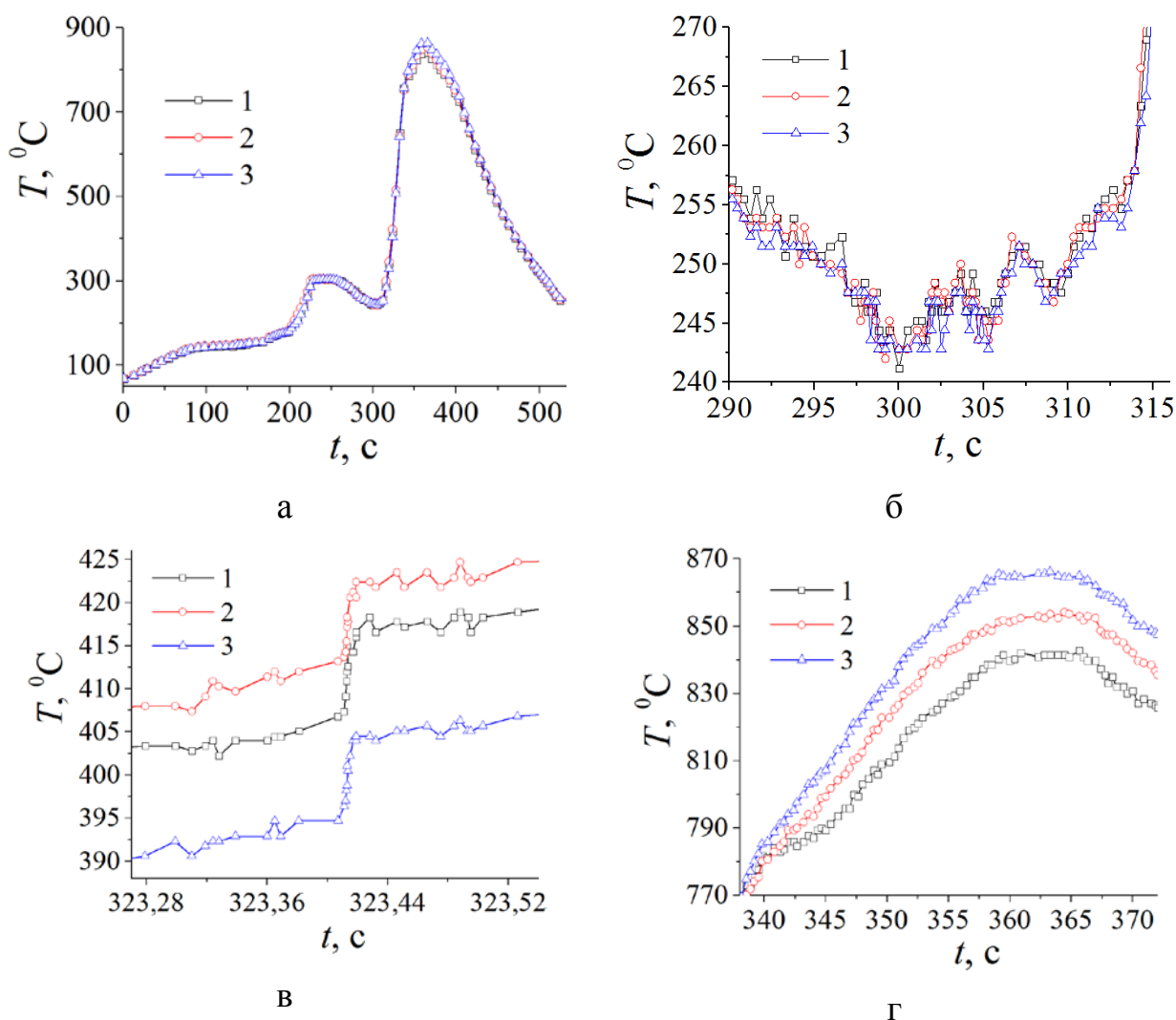


Рисунок 4.15 – Термодинаміка контактної взаємодії в системі Ni-20 Sn

Кількості енергії, що виділяється при цій взаємодії, недостатньо для досягнення системою твердодіагностичного стану. Навіть при збільшенні вмісту олова до 40 %, тепла, що виділяється, недостатньо для досягнення такого

стану (рисунок 4.16). Однак, при цьому помітний вже достатньо наочний ендотермічний ефект плавлення олова. При температурах дещо вищих плавлення олова спостерігається немонотонна їх змінна (рисунок 4.16, б), що пов'язано з конкуренцією декількох процесів. Ймовірно, конкурують між собою ендотермічний процес розчинення нікелю в олові та екзотермічна реакція утворення інтерметаліду.

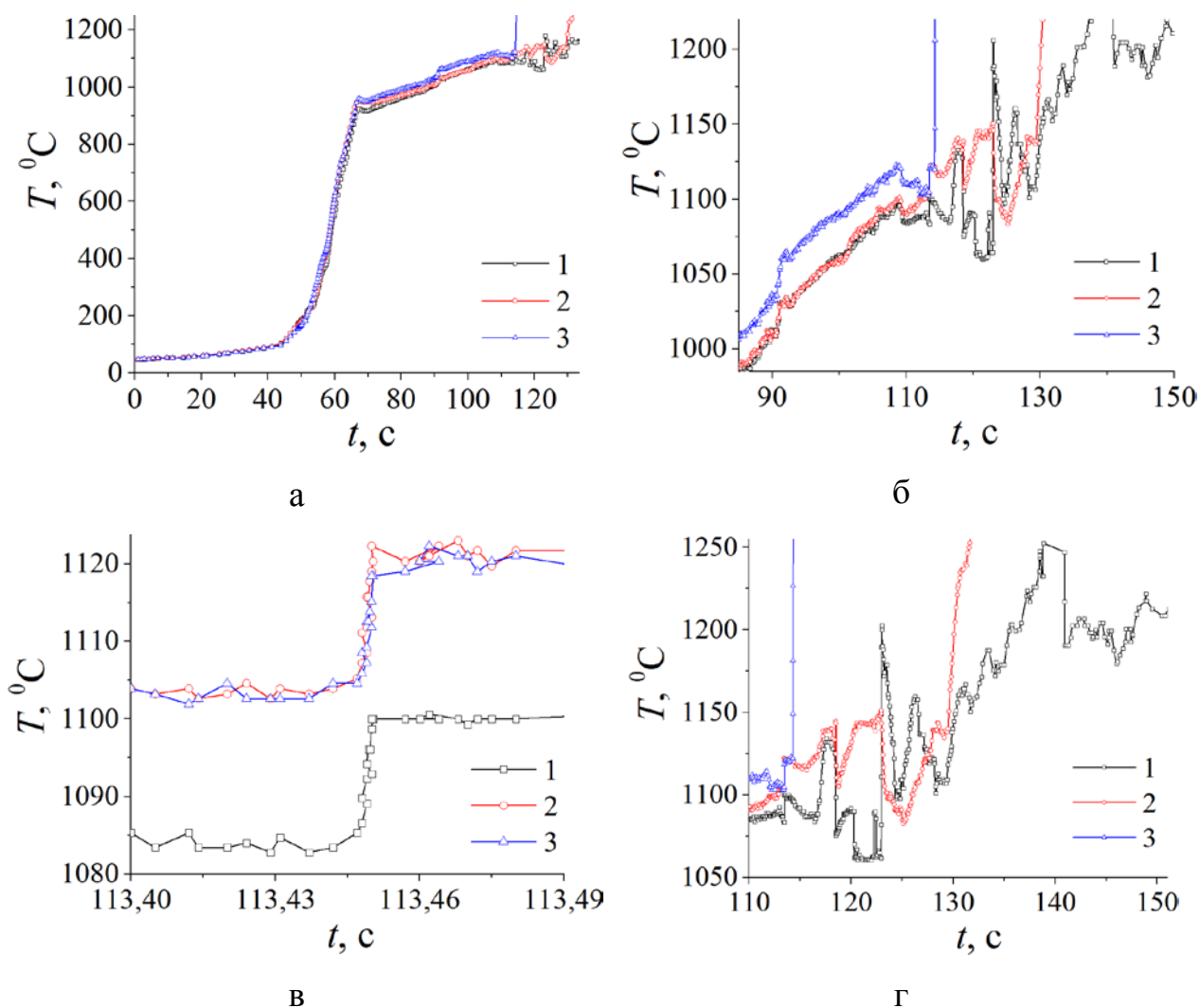


а – загальний вигляд; б, в, г – фрагменти

Рисунок 4.16 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-40Sn: 1, 2, 3 – покази термопар по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву

Подальша еволюція реакційної системи приводить її в область детонації (рисунок 4.16, в). Як видно, незалежно від температури, в будь-яких об'ємах зразка спостерігаються одночасно її сплески.

При підведенні більшого потоку енергії і швидшому нагріванні системи спостерігається розчинення нікелю в розплаві олова (рисунок 4.17, а). При цьому відбувається лінеаризація термокінетичної траєкторії і наочно проявляється сумарний нелінійний характер, пов'язаний з колективною взаємодією в системі.

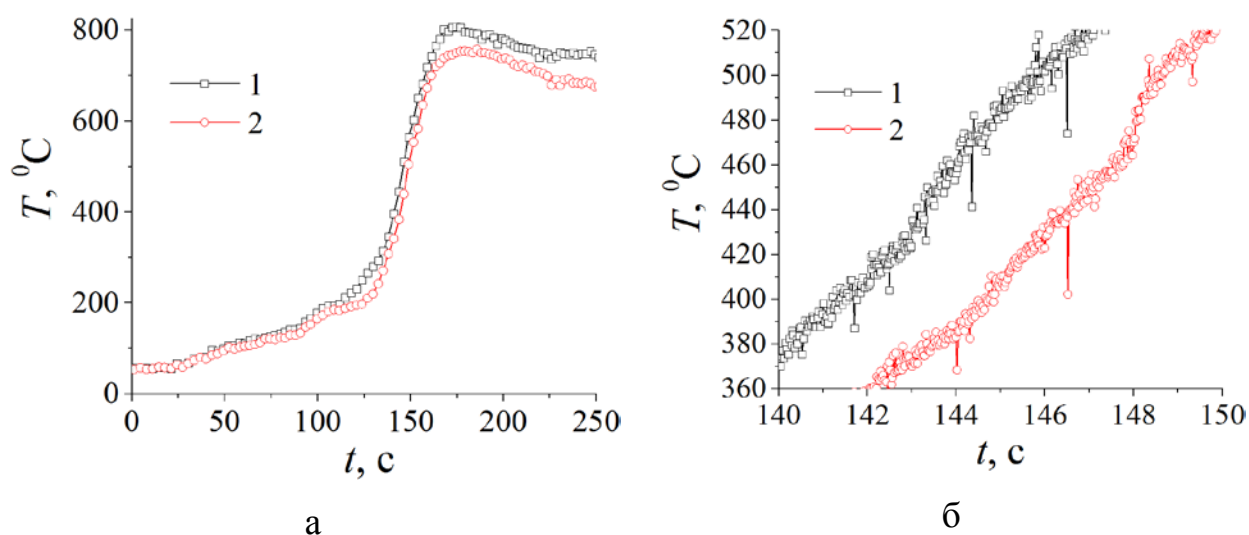


а, б, в, г – термокінетичні фрагменти

Рисунок 4.17 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-40Sn на різних часових інтервалах: 1, 2, 3 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву

А саме, відбувається злет із однієї низькоенергетичної лінійної траєкторії на більш високоенергетичний розвиток процесу з подальшим переходом в область нелінійних коливань (рисунк 4.17, б). В цій області (рисунк 4.17, в) також існують процеси детонації, обумовлені реакціями синтезу. Далі вже термокінетичні траєкторії в кожному окремому об'ємі не співпадають і мають асинхронну поведінку.

При збільшенні вмісту олова реакційна взаємодія починається також в області температур 400-500 °C (рисунк 4.18). У цьому випадку детонації не спостерігається, а відбувається поширення реакції вздовж фронту нагріву зразка. Екзотермічні ефекти є менш вираженими. Можна стверджувати, що детонація спостерігається при утворенні сполук в певній області концентрацій. У зв'язку з появою рідини при неоднорідній температурі нагріву в зразку відбувається капілярний рух в полі градієнта температур. Тому в окремих локальних об'ємах може змінюватися концентрація компонентів, що і призводить як до самозагострення процесів взаємодії, так і до детонації.

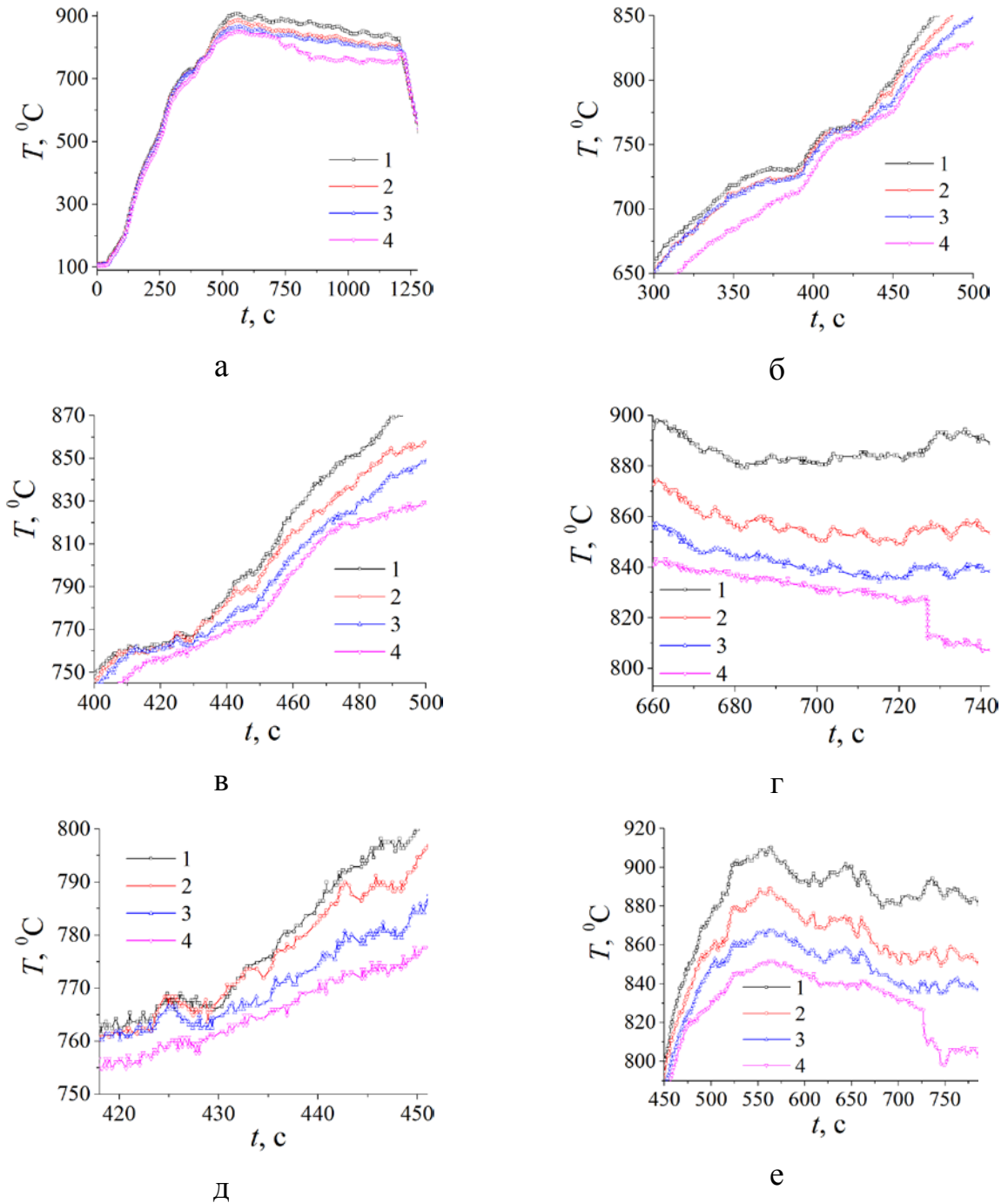


a – загальний вигляд; *б* – фрагмент

Рисунок 4.18 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Ni-67,5Sn: 1, 2 – покази термопар, встановлених по довжині зразка на відстані 2 і 6 мм від поверхні нагріву

4.5 Дослідження термокінетики реакційних процесів в системах міді з титаном та міді з оловом

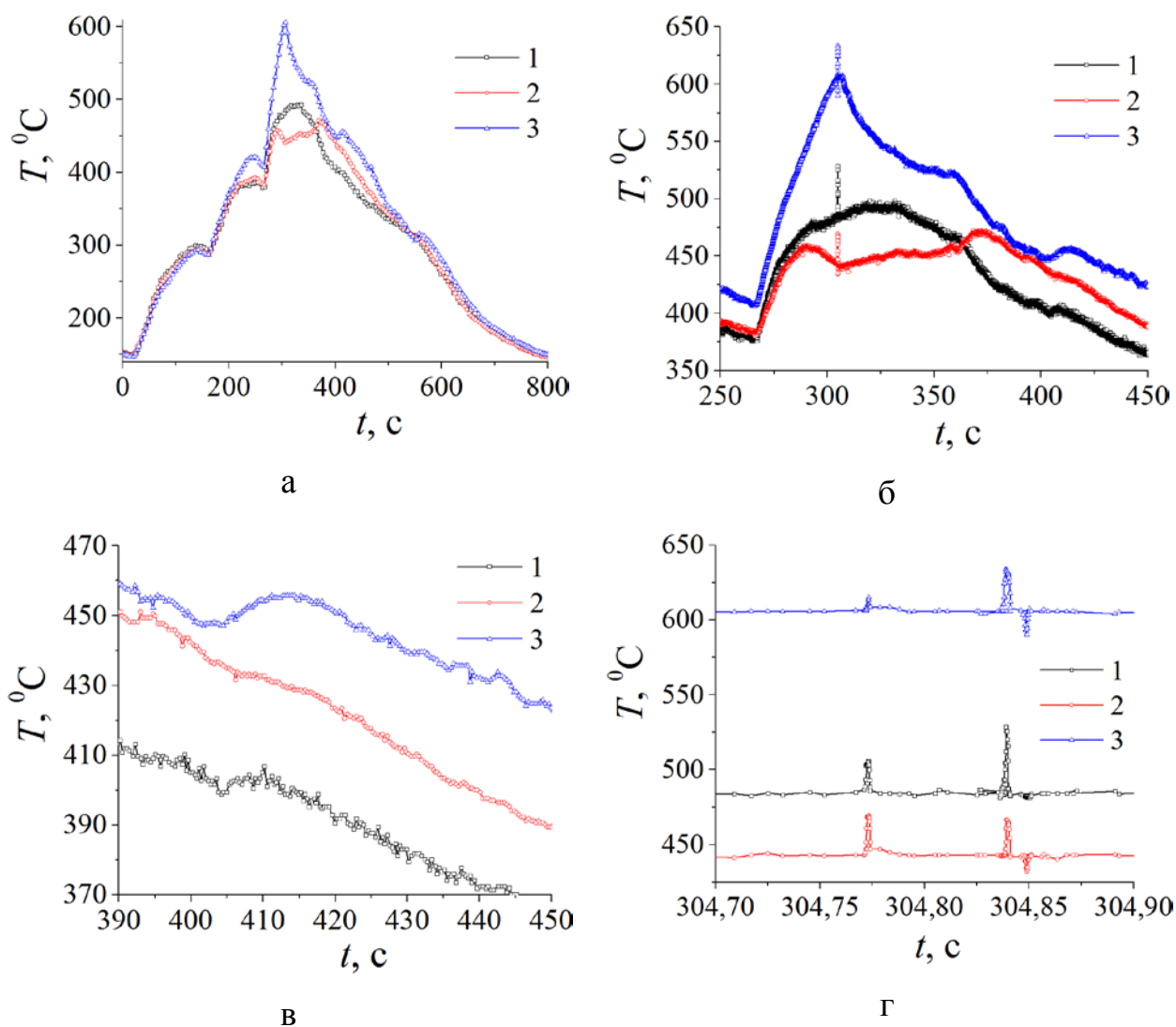
Термокінетика в системі Cu-Ti [90] (рис. 4.19) та Cu-Sn (рис. 4.20)



а – загальний вигляд; б, в, г, д, е – фрагменти

Рисунок 4.19 – Термокінетика контактної взаємодії в суміші Cu-15Ti: 1, 2, 3, 4 – покази термопар по довжині зразка на відстані 2, 6, 10 і 14 мм від поверхні нагріву

має декілька характерних сплесків температури. Як бачимо, в області температури контактного плавлення спостерігається перехід процесів в автоколивальний режим, що характерно для більшості випадків колективної взаємодії із сукупності декількох процесів. У даному випадку це розчинення титану в евтектичній рідині, реакції синтезу інтерметалідів та процес кристалізації.



а – загальний вигляд; б, в, г – фрагменти

Рисунок 4.20 – Термокінетика контактної взаємодії в порошковій суміші Cu-15Sn: 1, 2, 3 – покази термопар по довжині зразка на відстані 2, 6 і 10 мм від поверхні нагріву.

Контактне плавлення явно виражено ендотермічним мінімумом на термокінетичній траєкторії (рисунок 4.19, д). При досягненні твердорідкого

стану автоколивання температури проявляються найсильніше (рисунок 4.19, е). У зв'язку з градієнтним підведенням теплової енергії до зразка на віддаленій його ділянці спостерігається різке падіння температури, що обумовлено розчиненням синтезованого інтерметаліду в розплаві (рисунок 4.19, г). Одночасно, на ближніх ділянках зразка система знаходиться в автоколивальному режимі.

В системі Cu-15Sn спостерігається екзотермічний сплеск одночасно по всьому об'єму зразка. Це свідчить про детонаційний характер проходження реакцій синтезу інтерметаліду (рисунок 4.20). В найбільш розігрітій частині зразка спостерігається осциляція температури, спричинена конкуруючими процесами кристалізації і розкладу інтерметалідів.

4.6 Висновки за розділом

Дослідження термодинаміки реакційних процесів, ініційованих контактним плавленням, показало колективну природу процесів взаємодії в порошкових реагуючих системах.

Встановлено два механізми синтезу інтерметалідів, один з яких – це саморозповсюджувальний рух фронту реакції, а інший – детонаційний механізм, при якому відбувається одночасно екзотермічний спалах у всьому об'ємі зразка.

Виявлено, що в області твердорідкого стану спостерігаються автоколивальні зміни температури.

Зафіксовано асинхронну зміну температури по довжині зразків, починаючи від поверхні нагріву, що свідчить про хвильове поширення тепла.

Розкрито, що поведінка системи в різних об'ємах зразка є незалежною, коли термодинамічні траєкторії в них суттєво різняться за своїм характером.

Все викладене вище свідчить про складну поведінку реакційної системи, що може призводити до процесів інжекції рідини, неоднорідної її

концентрації в мезо- та макрооб'ємах зразка і появи макропор, тріщин, а також до росту об'єму, спотворення форми та інших ефектів

Результатом проведених досліджень є висновок про перспективу реалізації локалізації реакційної взаємодії на макрорівні, що буде сприяти однорідній усадці зразка і дозволить виключити зональне відокремлення процесів, що призводять до неоднорідності спечених порошкових композицій.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ МАКРОКІНЕТИКИ РЕАКЦІЙНОГО СПІКАННЯ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ, ЩО МІСТЯТЬ СПОЛУКИ РІЗНОЇ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ

Проведені рядом авторів дослідження [6, 7, 12] по реакційному спіканню, як правило, не були пов'язані з вивченням впливу концентрації одного з компонентів на характер протікання процесів, навіть, у подвійних системах. Кінетика ж об'ємних змін вивчалася лише при температурах ініціювання реакційного процесу. Однак, проведені вище теоретичні та експериментальні дослідження показали, що одним із факторів впливу на процес усадки є, крім температури ініціювання, також і температура зовнішнього середовища, зокрема, нагрівального пристрою, наприклад печі, у яку поміщають пресовку із реакційної порошкової суміші. Крім того, є важливою і величина теплового ефекту реакції. У зв'язку з цим було досліджено подвійні системи з великими (наприклад, Ni-Al, Ti-Al) та малими (наприклад, Ni-Sn) тепловими ефектами при взаємодії.

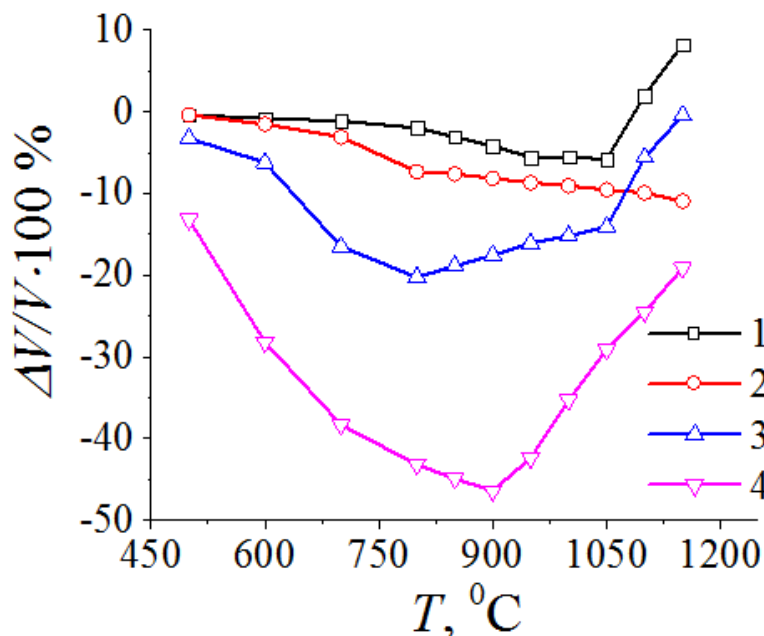
5.1 Закономірності реакційного спікання пресовок з порошкових сумішей на основі подвійних металічних систем

5.1.1 Макроповедінка пресовок Ni-Sn при спіканні

Дослідження реакційного спікання сумішей нікелю з оловом в широкому інтервалі температур і по всій області концентрацій показало, що, незважаючи на невеликий тепловий ефект реакції (показано в попередньому розділі), все ж спостерігається ріст об'єму пресовок (рисунок 5.1). Він досягає максимуму в інтервалі температур 750-1000 °C при концентрації компонентів, що відповідає області існування інтерметалічних сполук.

З підвищенням температури ізотермічної витримки спостерігається зменшення величини росту і при тих концентраціях, де система потрапляє в

двофазну область, спостерігається усадка. Це характерно лише для пресовок з 20 % олова. І хоча з підвищенням температури величина росту зменшується, однак великі пори, що утворилися раніше і помітні неозброєним оком, так і не зникають.



1 – 20% Sn, 2 – 25 % Sn, 3 – 36 % Sn, 4 – 50 % Sn

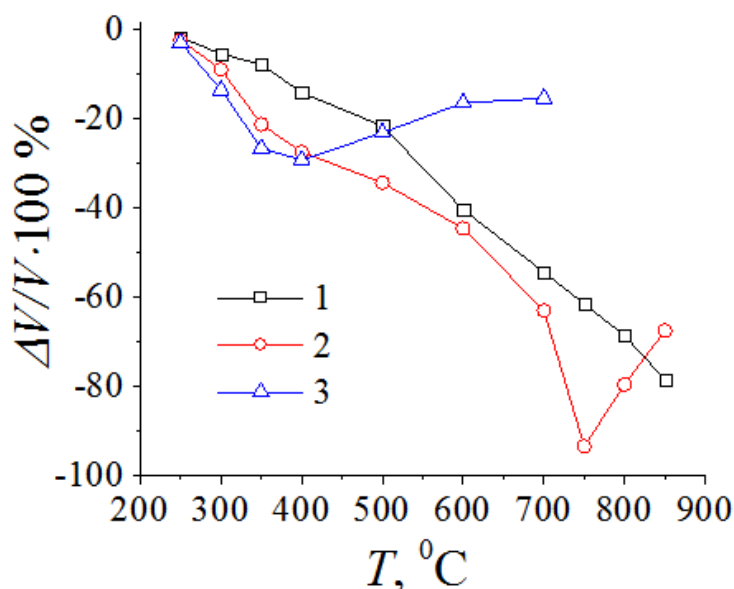
Рисунок 5.1 – Залежність об'ємних змін пресовок нікелю з оловом від температури реакційного спікання тривалістю 1200 с

В областях, що на рівноважній діаграмі стану близькі до чистих компонентів відбувається мінімальний ріст (рисунок 5.2), що змінюється усадкою лише в нікелевій області. Причиною росту, зокрема, є уніполярне розчинення тугоплавкого компонента у рідкому олові. При цьому виникають достатньо дрібні пори, які беруть участь в процесі ущільнення при спіканні.

Максимальний же ріст при нагріванні спостерігається при концентраціях, що відповідають областям існування сполук. При цьому не є виключеною стадія уніполярного розчинення. Концентраційні потоки нікелю у розплав олова – максимальні. Зрозуміло, що і швидкість розчинення значно вища, що обумовлено великою термодинамічною силою. Більш того, в цій області спостерігається і різкий ріст температури, що супроводжується синтезом інтерметаліди, який кристалізується і, таким чином, створюється

внутрішній тиск в рідині. У результаті цього відбувається злиття дрібних пор у великі каверни.

Як це було показано в попередньому розділі, крім процесу самозагострення відбувається і детонація. Відповідно, детонаційному механізму синтезу також властивий ріст тиску і збудження інших попутних процесів, наприклад, розкладу поверхневих оксидів.



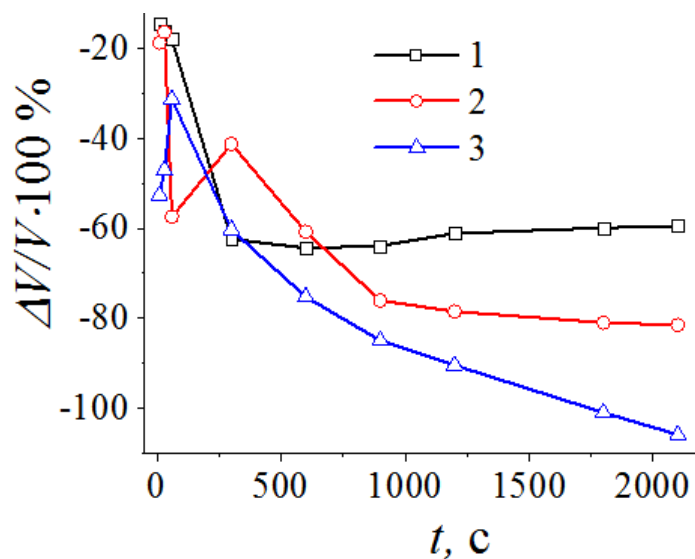
1 – 67.5% Sn, 2 – 75% Sn, 3 – 80% Sn

Рисунок 5.2 – Залежність об'ємних змін пресовок нікелю з оловом від температури реакційного спікання тривалістю 1200 с

Для подальших досліджень було обрано систему з концентрацією олова рівною 67,5 % Sn, що відповідає області існування лише інтерметалідів на рівноважній діаграмі стану нікель-олово.

Кінетика об'ємних змін на рисунку 5.3 достатньо наочно демонструє механізм росту зразків, обумовлений процесом уніполярного розчинення нікелю в олові та утворенням пор з їх подальшою коагуляцією в каверни, що помітні неозброєним оком (рисунок 5.4). Так, при температурі спікання 750 °C відбувається повне затвердіння продуктів взаємодії. Звісно, не всі пори встигають коагулювати в каверни. Однак, з підвищенням температури до значень, що відповідають області твердорідкого стану з великою часткою

твердого інтерметаліди, ріст прискорюється. І насамкінець, при збільшенні вмісту рідкої фази і підвищенні температури, спостерігається максимальний ріст об'єму системи зі збільшенням утворених каверн.



1 %: 1-750 °C; 2-850 °C; 3- 900 °C

Рисунок 5.3 – Кінетика об'ємних змін при реакційному спіканні порошкової композиції Ni-67.5%Sn з відносною густиною 95



а



б



в



г

а – 300 °C; б – 600 °C; в – 700 °C; г – 850 °C

Рисунок 5.4 – Макроструктура реакційно-спечених зразків Ni-67,5Sn

5.1.2 Особливості реакційного спікання в системі Cu-10Sn

Вибір порошкової суміші Cu-10Sn для вивчення обумовлений тим, що в системі мідь-олово існують декілька інтерметалідів і їх синтез може спостерігатися з появою рідкого олова. Однак, для даного співвідношення компонентів є характерним існування гомогенного твердого розчину при температурах вищих 370°C . Судячи з росту зразків, процес взаємодії в системі починається із розчиненням міді в олові при появі рідини, тобто з початком плавлення олова. Підвищення ізотермічної температури печі до 700°C прискорює ріст пресовок. Однак, при подальшому підвищенні температури спостерігається падіння росту до 1 %. Це обумовлено тим, що в системі не утворюються великі пори, а дрібні, що утворилися завдяки уніполярній дифузії, активують процес спікання.

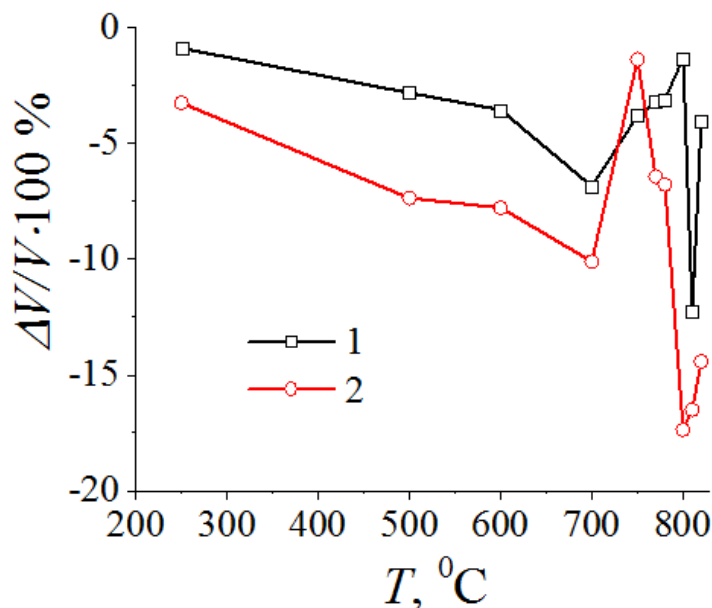


Рисунок 5.5 – Залежність об'ємних змін від температури реакційного спікання Cu-10Sn густиною (1) 74,5% і (2) 81,6 % на протязі 600 с

Однак, при температурі 750°C і подальшому її підвищенні, відбувається перитектичний розклад утворених інтерметалідів, що ініціює синтез більш тугоплавкої сполуки з меншим вмістом олова і, при цьому, знову спостерігається ріст об'єму пресовок.

Додаткове підвищення температури знижує величину росту при спіканні за рахунок розпаду інтерметаліди, утворення твердого розчину і переходу системи в твердорідкий стан. Це підтверджується і при вивченні кінетики об'ємних змін (рисунок 5.6). При цьому характер об'ємних змін пов'язаний з густиною пресовок. Так, при густині сирих порошкових пресовок 74,5 % спостерігається невеликий ріст на початку спікання із наступною усадкою. При цьому, з підвищенням густини до 81,6 % усадка вже не відбувається, а спостерігається значний ріст зразків. Це обумовлено більшою швидкістю розчинення за рахунок зростання площі контактів реагуючих компонентів.

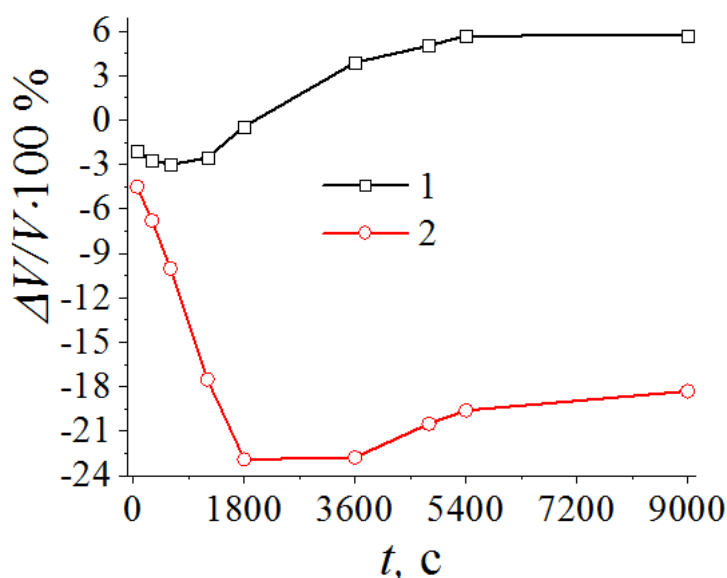


Рисунок 5.6 – Кінетика об'ємних змін при реакційному спіканні в системі Cu-10 Sn пресовок густиною (1) 74,5% і (2) 81,6 % при 850 °С

За температури 870 °С система переходить в область твердо рідкого стану (рисунок 5.7). При цьому зразки густиною 74,5 % дають усадку на протязі усього часу спікання. В той же час більш щільні зразки зростають в об'ємі, однак суттєво менше, ніж при температурі 850 °С.

Слід звернути увагу на те, що навіть в твердо рідкому стані усадки системи не відбувається, оскільки утворюються макропори, що замкнуті каркасом твердої фази.

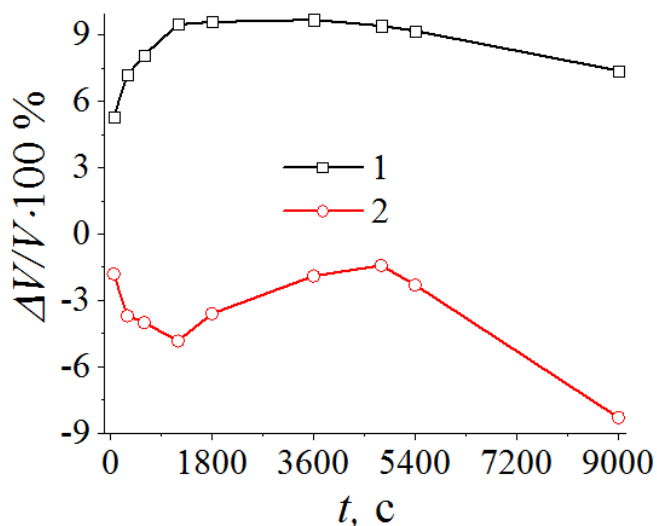


Рисунок 5.7 – Кінетика об'ємних змін при реакційному спіканні в системі Cu-10 Sn пресовок густиною (1) 74,5% і (2) 81,6 % при 870 °C

5.1.3 Макроповедінка пресовок Cu-Al при спіканні

Вибір цієї системи представляє не лише теоретичний інтерес для розуміння процесу реакційного спікання, але має і практичне значення для отримання алюмінієвих бронз.

Отримані залежності об'ємних змін заготовок Cu-85Al від температури спікання свідчать, що ріст пресовок починається в області температур появи евтектичної рідини за температури 548 °C. Подібно до інших систем, тут спостерігається кореляція між відносною густиною пресовок і величиною об'ємних змін. У більшості випадків ріст прямо пропорційний, як в області концентрацій близьких до алюмінію (рисунок 5.8), так і для великих значень вмісту міді в пресовці (рисунок 5.9).

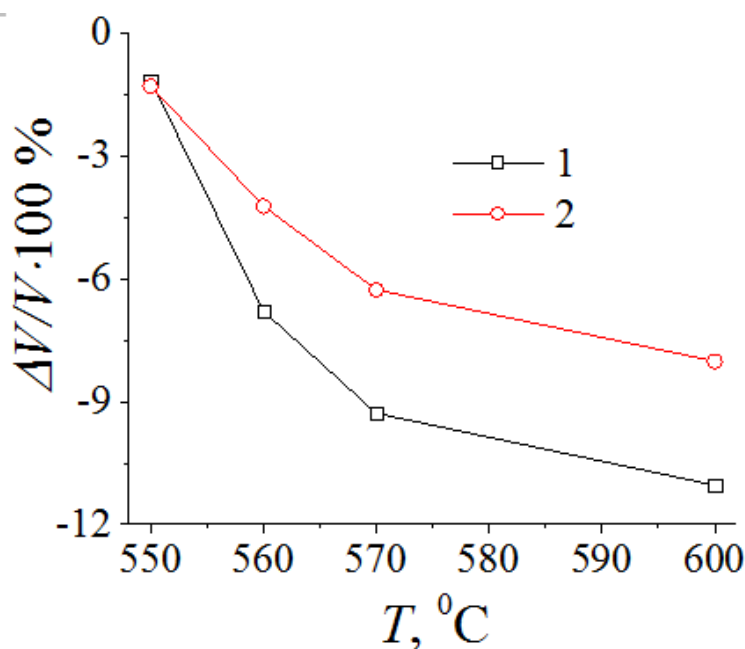


Рисунок 5.8 – Залежність об’ємних змін від температури реакційного спікання пресовок Cu-85Al тривалістю 600 з густиною (1) 84% і (2) 90%

Максимальна величина росту для системи Cu-20Al спостерігається при відносній густині 91 % (рисунок 5.9). В той же час в інтервалі відносних густин 80,5 – 84,6 % величина росту значно менша від максимальної, а при пористості 26 % відбувається усадка. Усе це пов’язано з характером поведінки реакційної рідини. Так, при більшій відносній густині проходить більш повне розчинення міді в алюмінії і, власне, швидкість реакції є максимальною. Поряд з цим, відбувається швидка кристалізація і, відповідно, ущільнення за рахунок капілярних сил – відсутнє.

При пористості 26 % площа контакту між реакційними частинками – мінімальна. Тому розчинення проходить з меншою швидкістю у порівнянні з більш щільними зразками і, відповідно, час існування рідкої фази значно більший. За рахунок цього встигають проявлятися капілярні властивості рідини, що призводить до усадки заготовок.

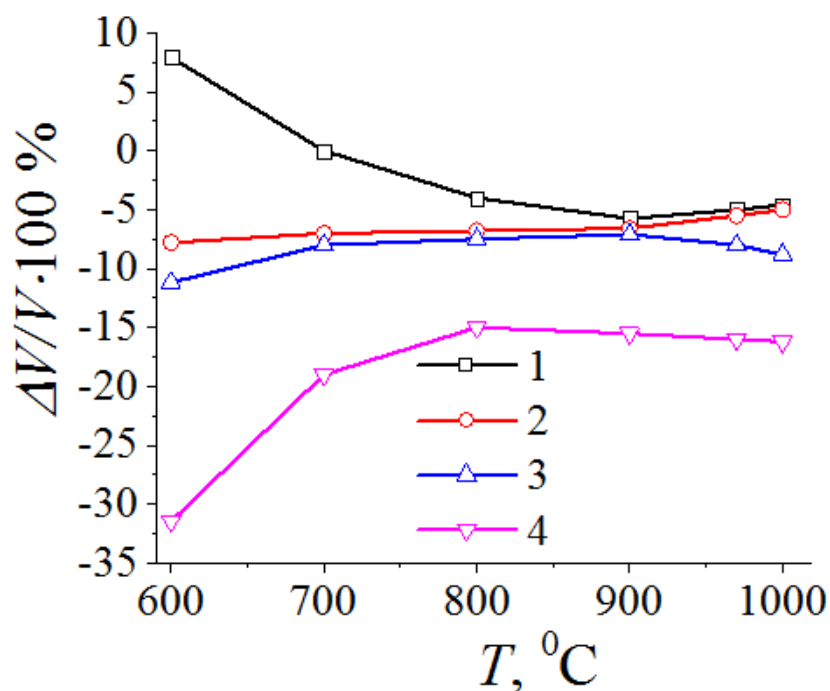


Рисунок 5.9 – Реакційне спікання системи Cu-20Al на протязі 600 з густиною (1) 74,5 %, (2) 80,5 %, (3) 84,6 %, (4) 91,0 %

Слід звернути увагу і на протилежну тенденцію при спіканні заготовок міді з 85 % алюмінію (рисунок 5.8). Хоча ріст об'єму заготовок відбувається у всіх випадках, однак його величина менша у більш щільних зразків. Таку поведінку можна пояснити проявом незмочування у зв'язку з великою кількістю поверхневих оксидів алюмінію, що завжди присутні у певних кількостях в алюмінієвих порошках і які руйнуються в меншій кількості при меншому тиску пресування.

При концентрації алюмінію 30 % система Cu-Al потрапляє в область існування проміжних сполук. Фазові переходи в цій області відображаються на процесі дифузійного переносу, що призводить до немонотонного характеру об'ємних змін (рисунок 5.10).

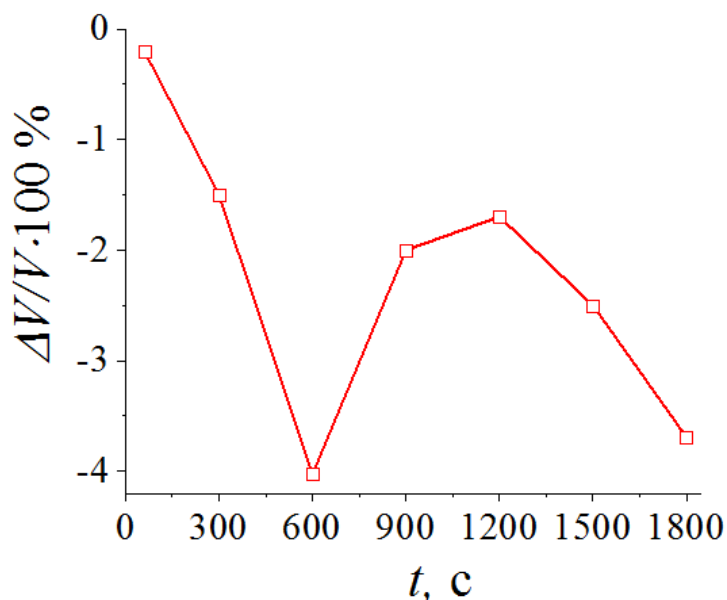


Рисунок 5.10 – Кінетика об'ємних змін в процесі реакційного спікання порошкових композицій Cu-30Al з відносною густиною 88,1% при 650 °C

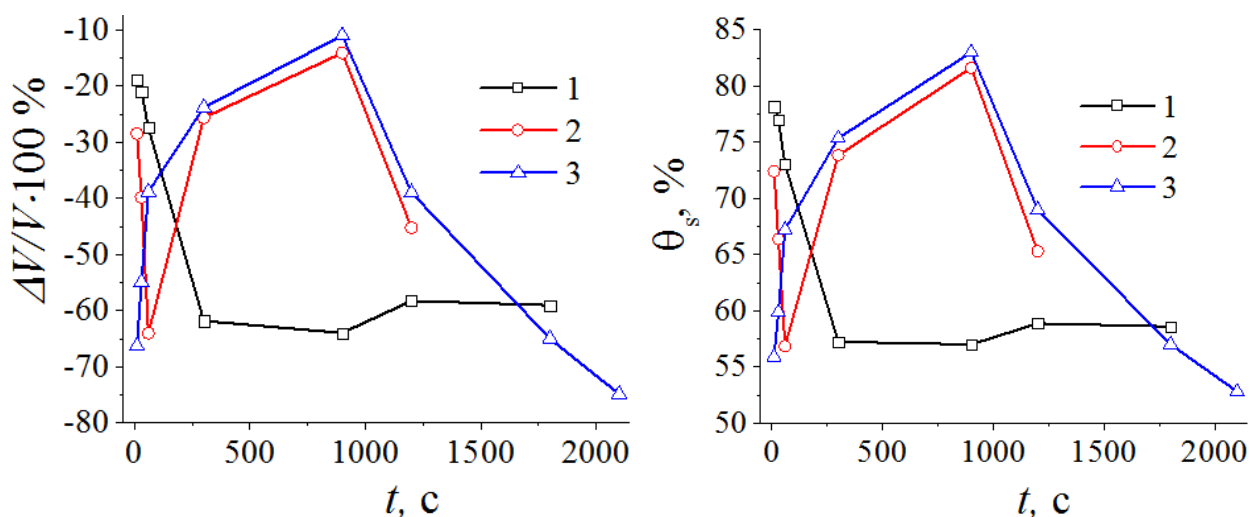
5.2 Закономірності реакційного спікання пресовок з порошкових сумішей на основі подвійних металічних систем з інертними не змочуваними домішками

У якості досліджуваних систем було обрано попередні подвійні системи з домішками фторидів, зокрема, фториду кальцію. Як відомо з робіт Найдича Ю. В. та його співробітників [86], ці системи в розплавленому стані не змочують фториди. Кут змочування становить більше 90 градусів. Основна робоча гіпотеза вибору незмочуваних інертних добавок ґрунтувалась на тому, що в цих системах може бути можливість локалізувати реакційні процеси за рахунок гальмування потоків рідкого розплаву.

5.2.1 Кінетика спікання реакційної системи Ni-Sn з добавками фториду кальцію

Склад вихідної металічної суміші нікелю з 67,5 % олова обрано керуючись попередніми результатами досліджень подвійних реакційних

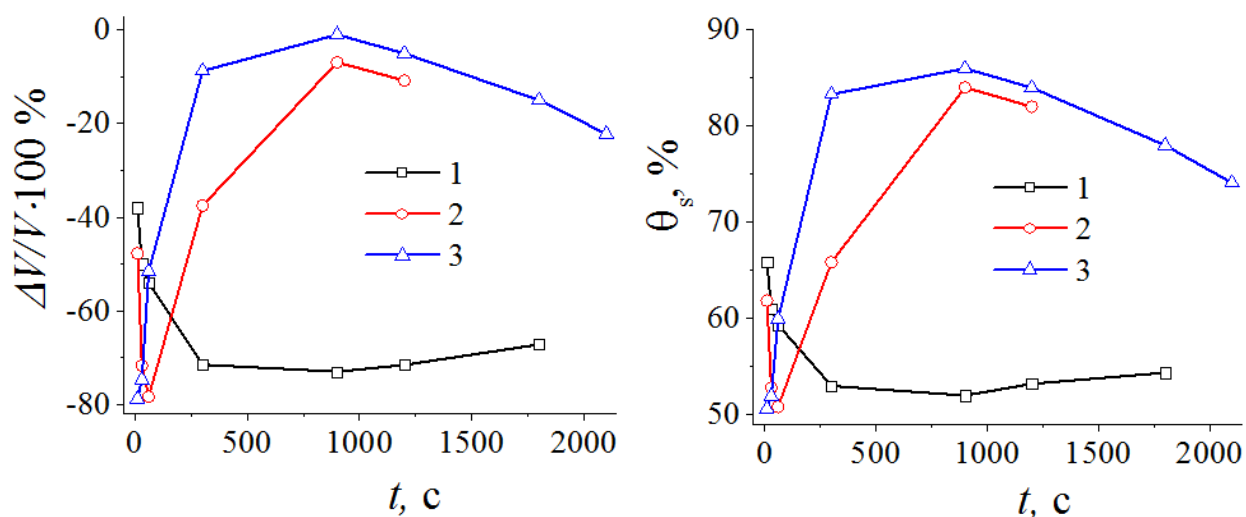
сумішей. Для встановлення впливу інертної домішки, вміст фториду кальцію варіювався в інтервалі від 5 до 75 % за об'ємом. Уже введення 5 % фториду кальцію сприяло суттєвому зменшенню росту заготовок (рисунок 5.11). За температури 750 °С, при якій відбувається реакційна кристалізація сполук Ni_3Sn_4 Ni_3Sn_2 , спостерігається ріст об'єму заготовок (рисунок 5.11, крива 1). Однак, з підвищенням температури вище 794 °С відбувається розклад цих сполук і, в певному часовому інтервалі, спостерігається різке зменшення росту об'єму. Як тільки реакційний процес закінчується, то знову посилюється ріст заготовок (рисунок 5.11, криві 2-3). Це пов'язано з тим, що існуюча рідина не змочує введених домішок.



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.11 – Кінетика спікання порошкової композиції (Ni-67.5%Sn) + 5% об. CaF_2 з відносною густиною 93,2 %: 1- 750 °С; 2- 850 °С; 3- 900 °С

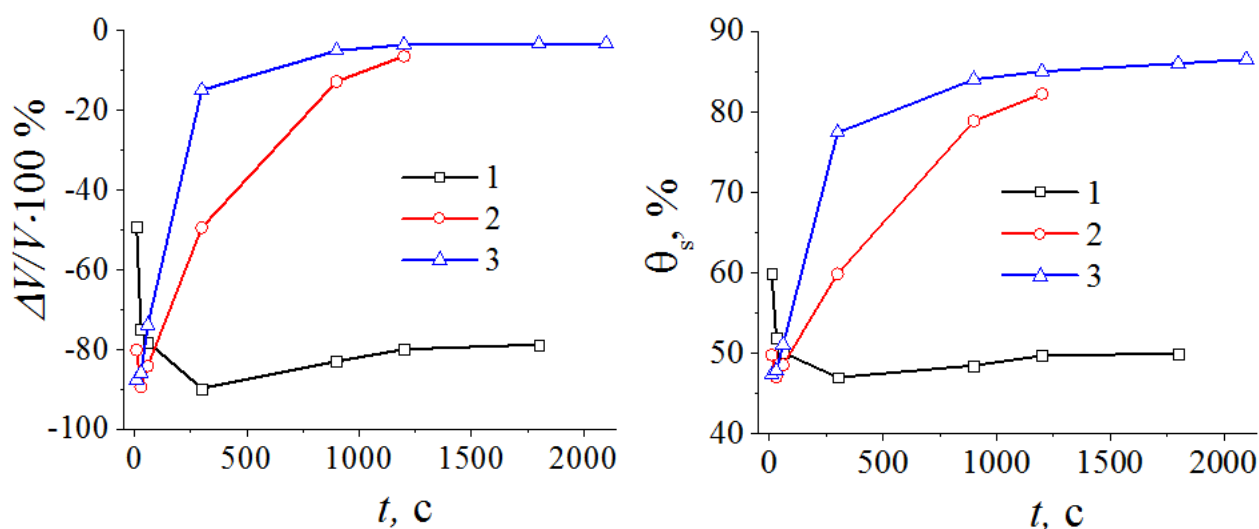
Зростання об'ємної долі фториду кальцію до 10 % (рисунок 5.12) призводить до ще більшого придушення росту пресовок в інтервалі температур 850-900 °С. Загальна закономірність поведінки системи при цьому зберігається. Також посилюється ріст в області температур існування твердих інтерметалічних сполук.



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.12 – Кінетика спікання порошкової композиції (Ni-67.5%Sn) + 10% об. CaF₂ з відносною густиною 91,3 % : 1- 750 °C; 2- 850 °C; 3- 900 °C

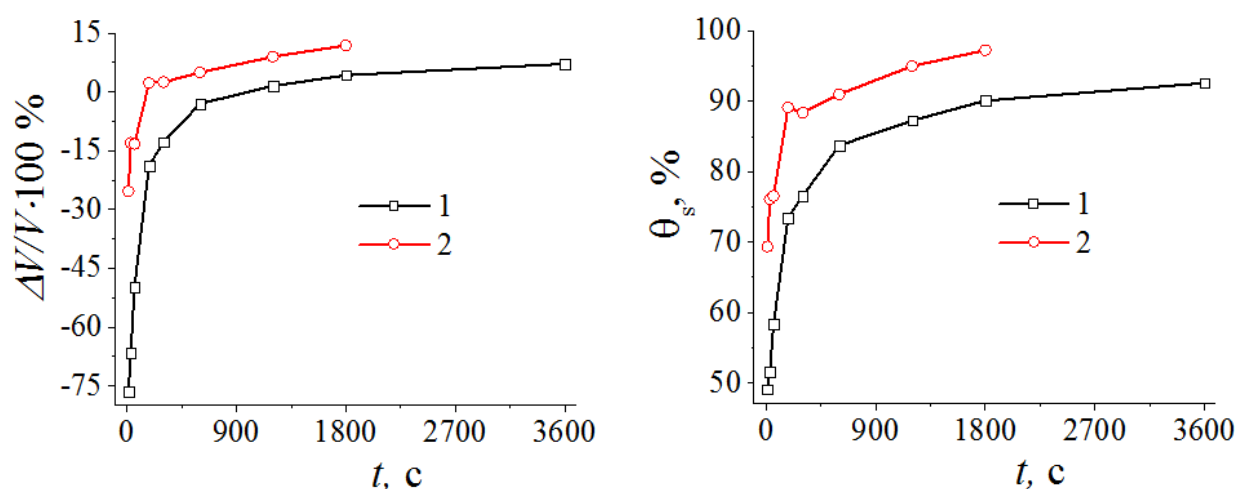
При об'ємному вмісті фториду кальцію у кількості 15 % (рисунок 5.13) в реакційній системі Ni-67.5Sn на часовому проміжку 0 – 1000 с прослідковуються такі ж тенденції. Однак, з подальшим продовженням витримки, об'ємні зміни заготовок практично припиняються. Це, ймовірно, пов'язано з сильною локалізацією реакційного процесу збільшеною кількістю незмочуваної домішки.



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.13 – Кінетика спікання порошкової композиції (Ni-67.5%Sn) + 15% об. CaF₂ з відносною густиною 89,6 % : 1- 750 °C; 2- 850 °C; 3- 900 °C

Коли об'ємна частка фториду кальцію в системі досягає 25 % об., то реакційний ріст об'єму достатньо швидко змінюється на невелику усадку [91] в декілька відсотків (рисунк 5.14). При цьому відносна густина після спікання перевищує 95 %.

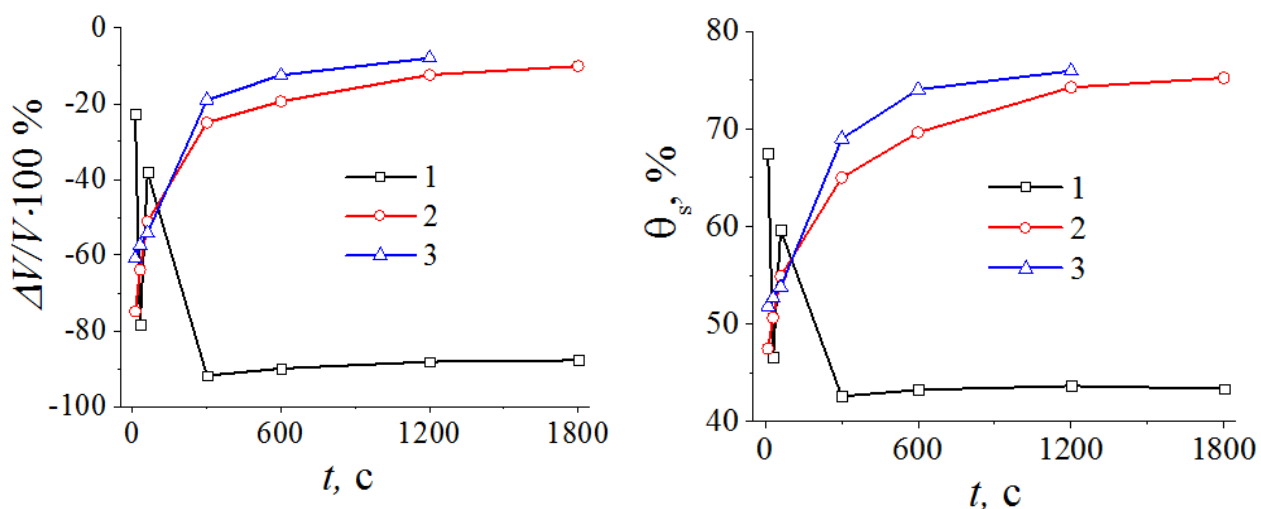


а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.14 – Кінетика реакційного спікання композиції (Ni-67.5%Sn) + 25% об. CaF₂ з відносною густиною 86,8 % при: 1- 850 °C; 2- 925 °C

Слід звернути увагу, що при спіканні, незважаючи на те, що рідка фаза не змочує фторид кальцію, її витікання не відбувається. Це пов'язано з тим, що металічна складова знаходиться в області твердо-рідкого стану, для якого є характерною висока в'язкість.

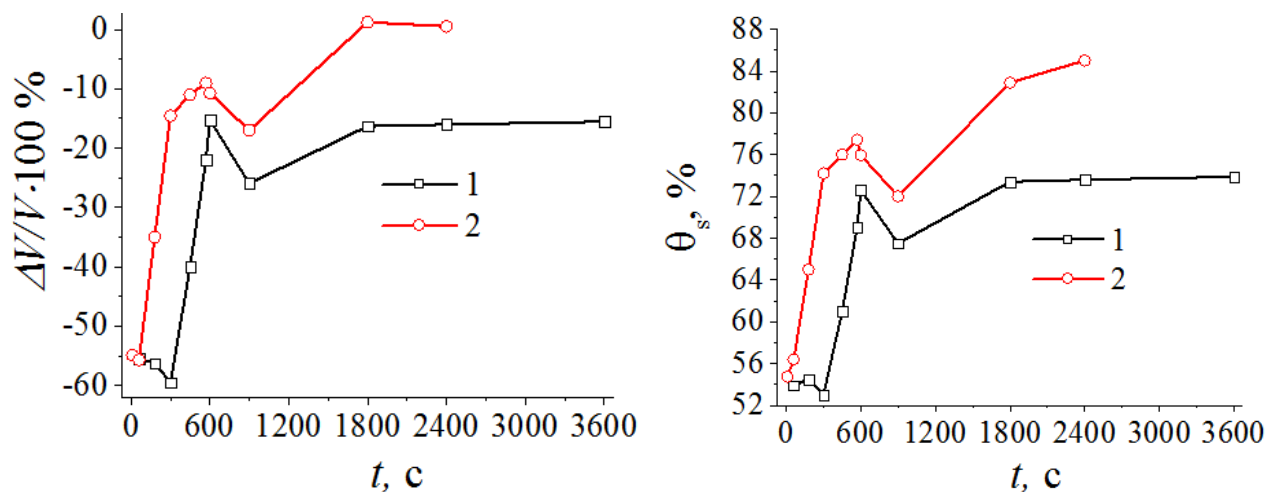
При об'ємному вмісті фториду кальцію 37,5 % усі закономірності продовжують зберігатися (рисунк 5.15).



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.15 – Кінетика спікання (Ni-67,5%Sn) + 37,5% об. CaF₂ з відносною густиною 83,1 % : 1- 700 °C; 2- 825 °C; 3- 850 °C

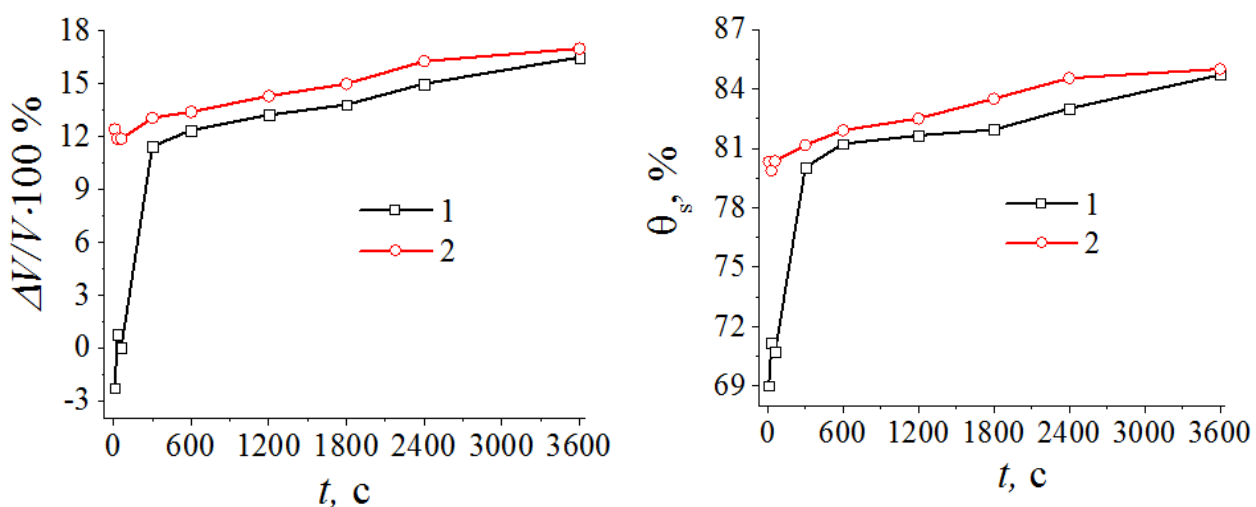
Принципових відмінностей у поведінці заготовок в процесі реакційного спікання зі зростанням вмісту фториду до половини об'єму не виявлено (рисунок 5.16). Однак, в часовому інтервалі 600 – 1000 с усадка починає падати. Ймовірно, це пов'язано з конкуренцією процесів реакційної взаємодії в системі Ni-Sn і, власне, процесів спікання каркасу фториду кальцію.



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.16 – Кінетика спікання (Ni-67.5%Sn) + 50% об. CaF₂ з відносною густиною 85,2 %: 1- 825 °C; 2- 850 °C

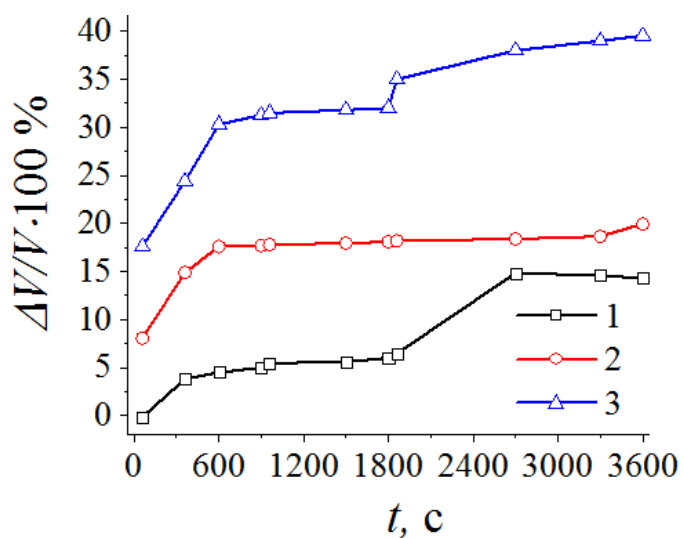
Аналогічна поведінка спостерігається й в системі Ni-67,5Sn з 75 % фториду кальцію (рисунок 5.17).



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.17 – Кінетика спікання (Ni-67.5%Sn) + 75% об. CaF₂ з відотною густиною 71,5%: 1 – 850 °C; 2 – 950 °C

Дослідження кінетики спікання чистого фториду кальцію (рисунок 5.18) показало, що у цьому випадку також відбувається спікання на тому ж часовому інтервалі, що обумовлено виділенням води з гідратованого в певній мірі порошку.

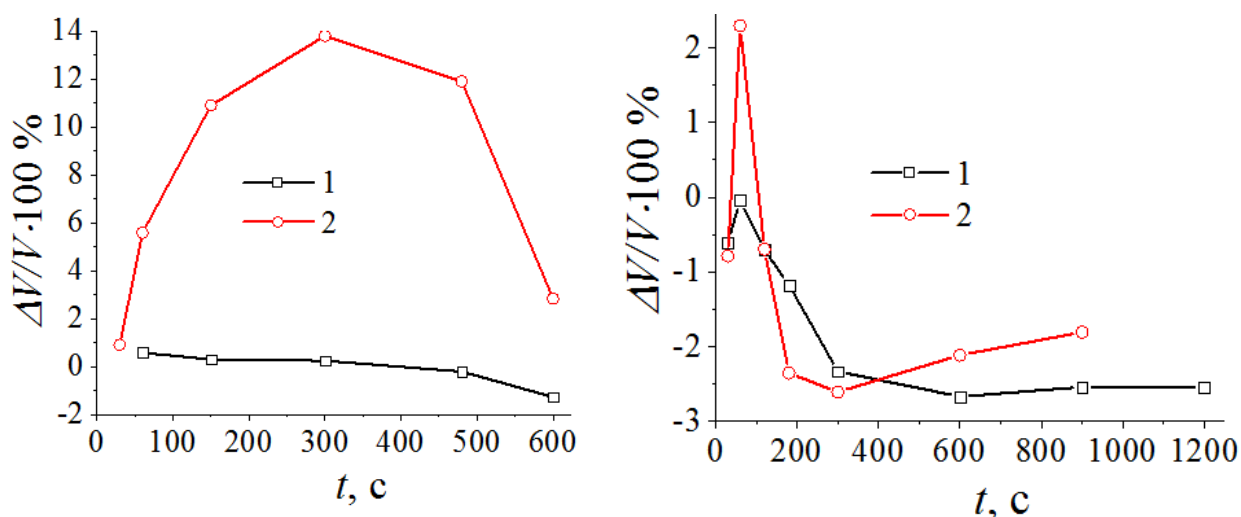


1- 700 °C; 2- 800 °C, 3- 900 °C

Рисунок 5.18 – Кінетика об'ємних змін в процесі спікання пресовок чистого CaF₂ з відотною густиною 59,3 %

5.2.2 Кінетика спікання реакційної системи Cu-Ti з домішками фториду кальцію

Дослідження макрокінетики спікання системи міді [90] з титаном (рисунок 5.19) дозволили встановити, що активація спікання в цих композиціях обумовлена проходженням термокінетичних коливань (рисунок 4.19). Наприклад, в системі з 6 % титану, де час існування коливань нетривалий, усадка спостерігається на короткому часовому інтервалі (рисунок 5.19, б), після чого система в умовах ізотермічної витримки рухається до стану рівноваги.

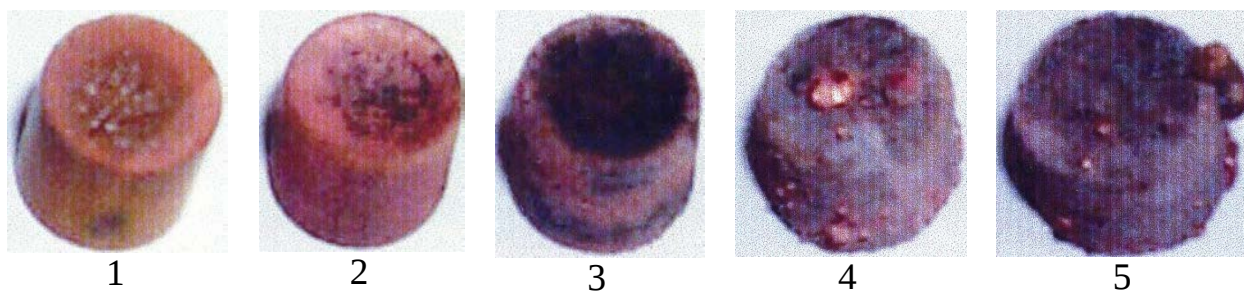


а – (Cu-15Ti) + 25% об. CaF₂ (1 – 950 °C; 2 – 1050 °C);

б – (Cu-6Ti) + 25% об. CaF₂ (1 – 1000 °C; 2 – 1075 °C)

Рисунок 5.19 – Кінетика об'ємних змін в процесі реакційного спікання порошкових пресовок

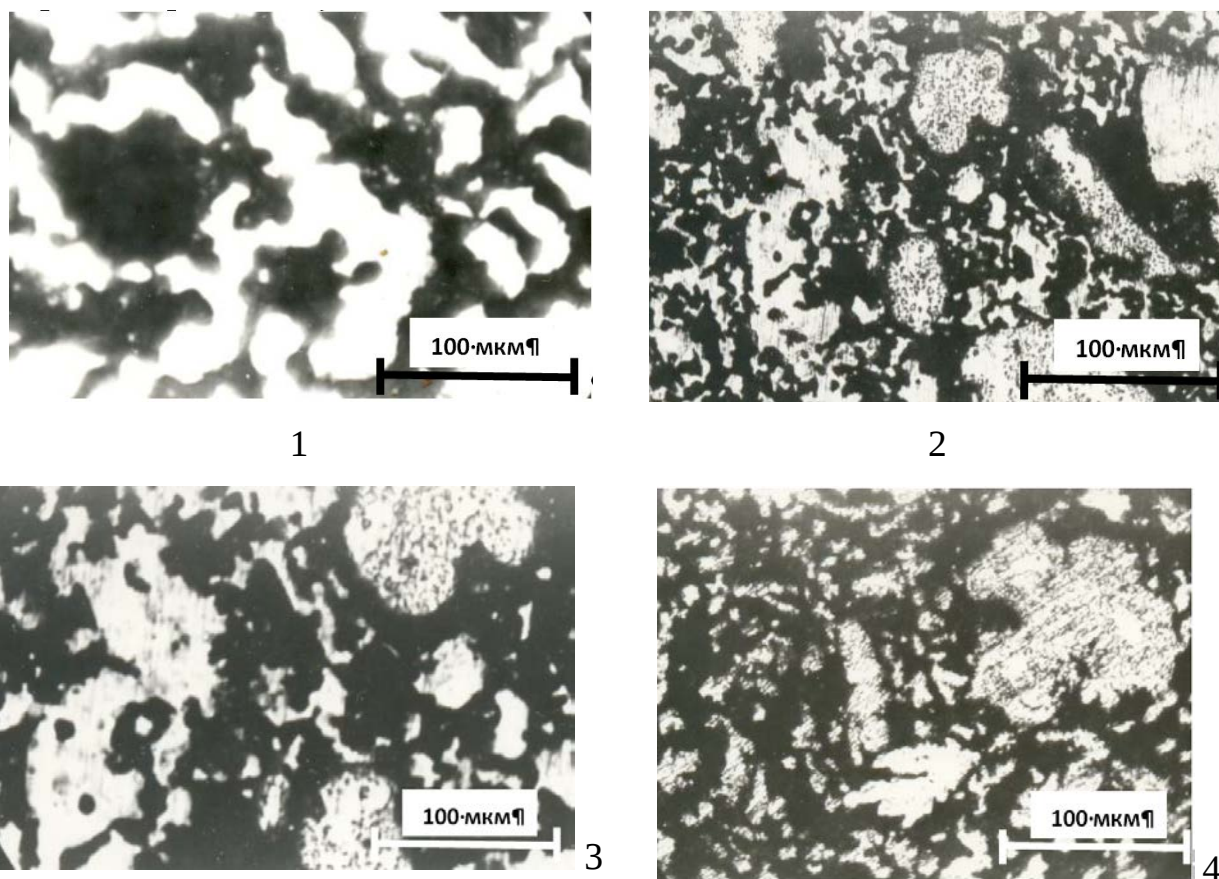
Слід зазначити, що в процесі спікання поступово прослідковується тенденція спочатку до розбухання заготовки, а потім – до витікання рідини з неї (рисунок 5.20).



1 – 30 с; 2 – 300с; 3 – 450 с; 4 – 600 с; 5 – 900 с

Рисунок 5.20 – Еволюція форми при реакційному спіканні композиції (Cu-6%Ti) – 25% об. CaF₂ в процесі ізотермічної витримки при 1000 °С

Дослідження мікроструктури також показують, що на початковому етапі спікання спостерігається змочування рідиною, а потім відбувається її витікання (рисунок 5.21).



1 – 30 с; 2 – 300с; 3 – 450 с; 4 – 600 с

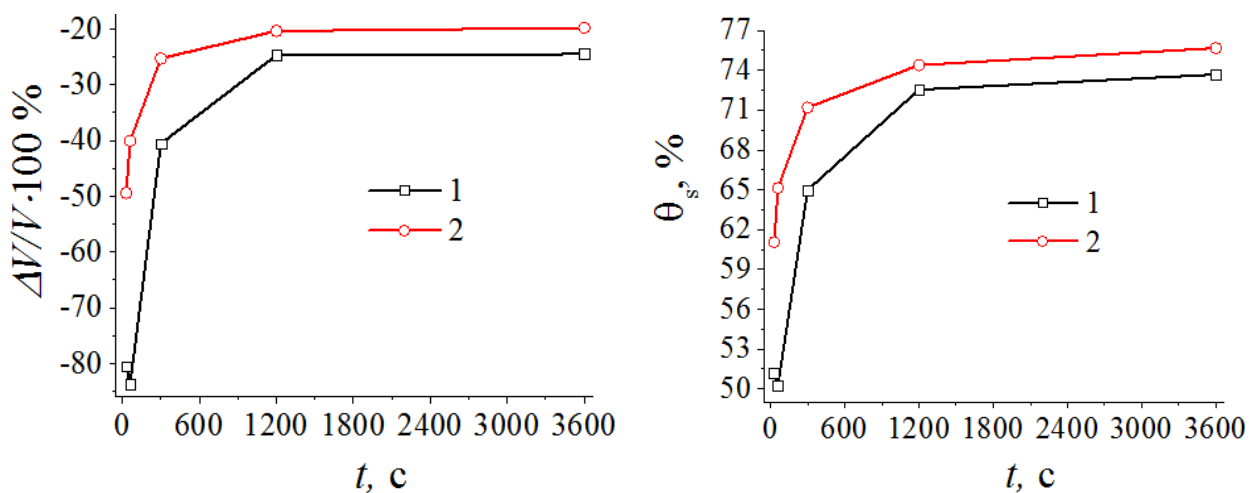
Рисунок 5.21 – Мікроструктура спеченої при 1000 °С порошкової композиції (Cu-6%Ti) - 25% об. CaF₂

5.2.3 Кінетика спікання реакційної суміші Ni-Sn з домішками оксиду ітрію

Як і у розглянутих вище подвійних системах з добавками фториду кальцію, у системах з оксидом ітрію на початковій стадії реакційного спікання спостерігається різкий ріст об'єму зразків, обумовлений уніполярним розчиненням нікелю в олові. І введення нанопорошку оксиду ітрію блокує коагуляцію пор при реакційній кристалізації. Тому, зі збільшенням часу спікання спостерігається зменшення об'ємного росту заготовок (рисунок 5.22).

При підвищенні температури спікання спостерігається дещо більше ущільнення при триваліших витримках. Незважаючи на те, що металічна складова у рідкому стані не змочує оксид ітрію, в твердорідкому стані ця добавка не дозволяє витікати рідині з пресовки.

Слід зазначити, що слабкі процеси реакційної взаємодії металічної складової відбуваються по мірі локалізації взаємодії в системі.

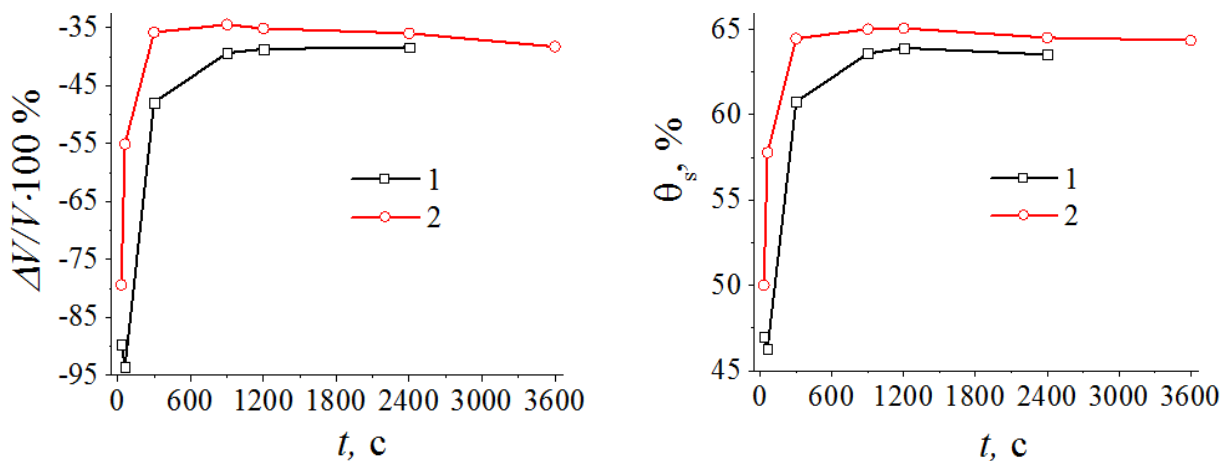


а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.22 – Кінетика реакційного спікання порошкових композицій (Ni-67.5%Sn) + 5% об. Y₂O₃ з густиною 91,8% при: 1 – 850 °C; 2 – 1000 °C

Збільшення вмісту оксиду ітрію до 10 % (рисунок 5.23) призводить до посилення росту об'єму зразків на пізніх стадіях спікання.

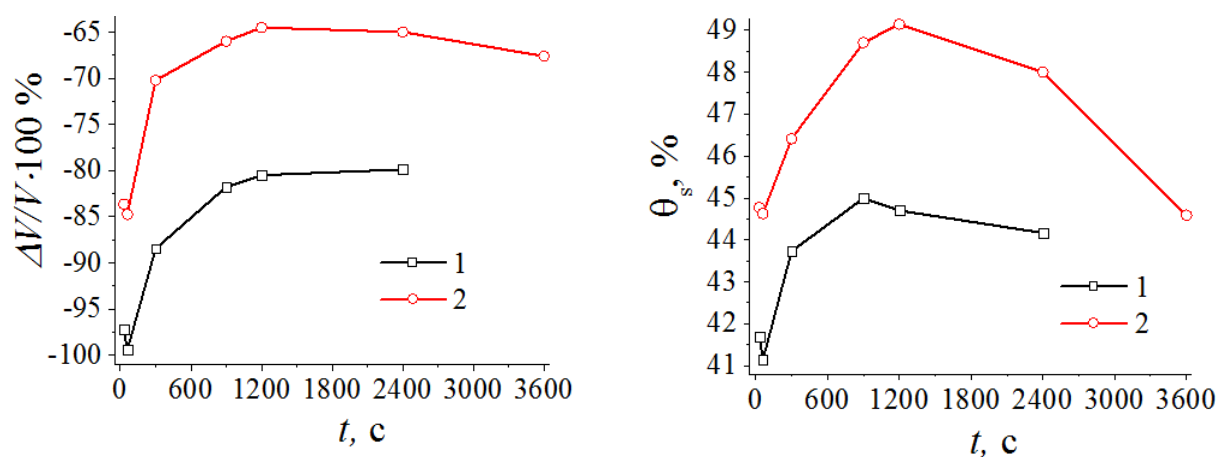
На відмінну від фториду кальцію, домішка оксиду ітрію не сприяє масопереносу. Як було показано вище, фтори кальцію в твердому стані у якості підсистеми самостійно бере участь в масопереносі і спікається при температурах цих експериментальних досліджень. Особливо це чітко виражено на прикладі спікання чистого фториду кальцію (рисунок 5.18).



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.23 – Кінетика реакційного спікання порошкових композицій (Ni-67.5%Sn) + 10% об. Y_2O_3 з густиною 89,6% при: 1 – 850 °C; 2 – 1000 °C

Аналізуючи криві на рисунках 5.22-5.24 можна помітити, що збільшення об'ємного вмісту оксиду ітрію в системі на 1 % дає додатково 2 % росту об'єму зразків на пізніх стадіях спікання.

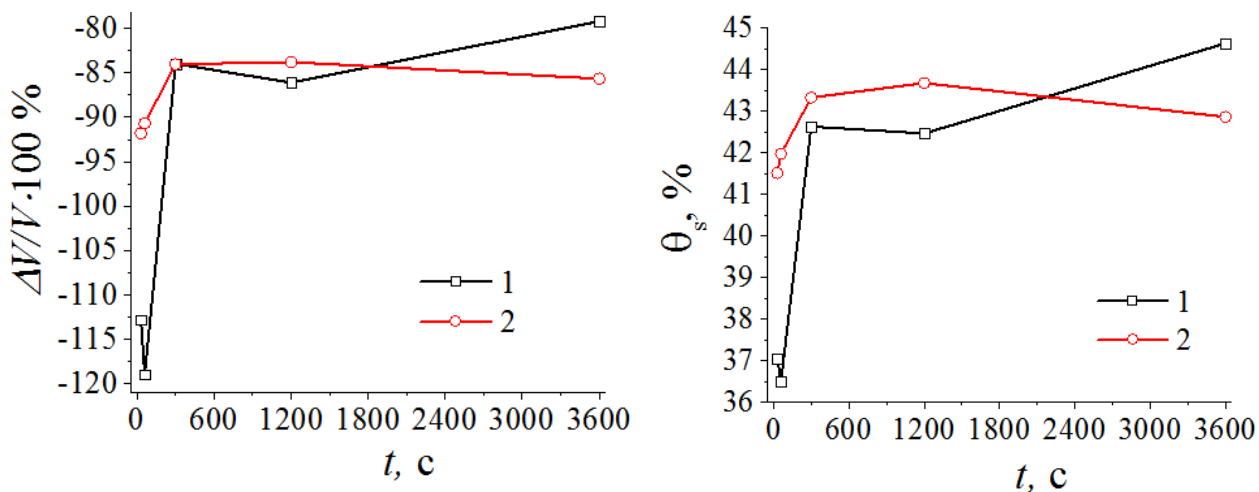


а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.24 – Кінетика реакційного спікання порошкових композицій (Ni-67.5%Sn) + 25% об. Y_2O_3 з густиною 82,7% при: 1 – 850 °C; 2 – 1000 °C

Така тенденція прослідковується, як мінімум, до його об'ємного вмісту рівного 25 %. В той же час, для всього дослідженого діапазону об'ємного вмісту добавки спостерігається ефект придушення росту заготовок на ранніх стадіях спікання.

Аналогічна поведінка при спіканні спостерігається і в композиції з 25 % оксиду цирконію (рисунк 5.25).

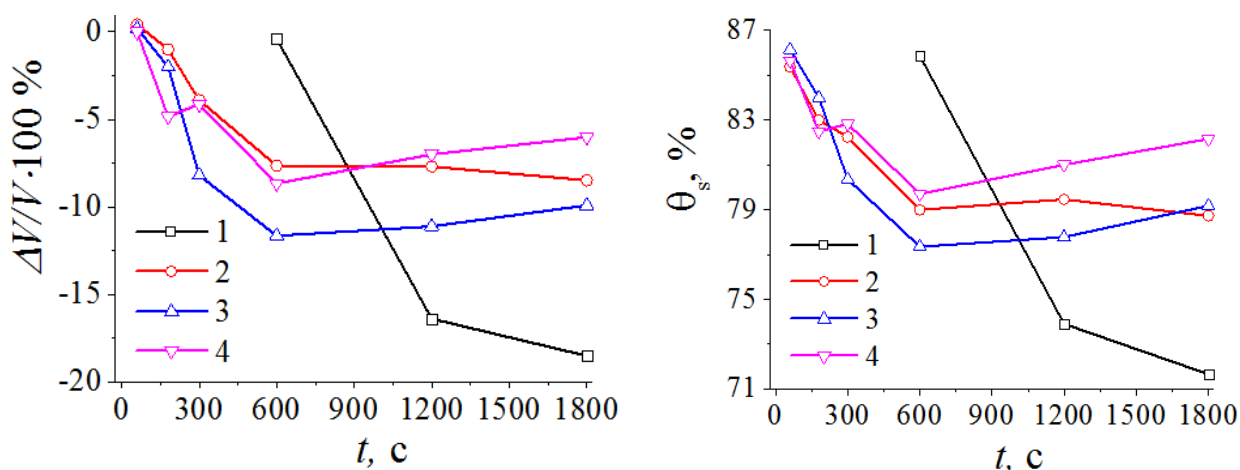


а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.25 – Кінетика реакційного спікання порошкових композицій (Ni-67.5%Sn) + 25% об. ZrO₂ з густиною 80,0% при: 1 – 850 °C; 2 – 1000 °C

5.3 Закономірності реакційного спікання пресовок з порошкових сумішей на основі подвійних металічних систем зі слабковзаємодіючими сполуками

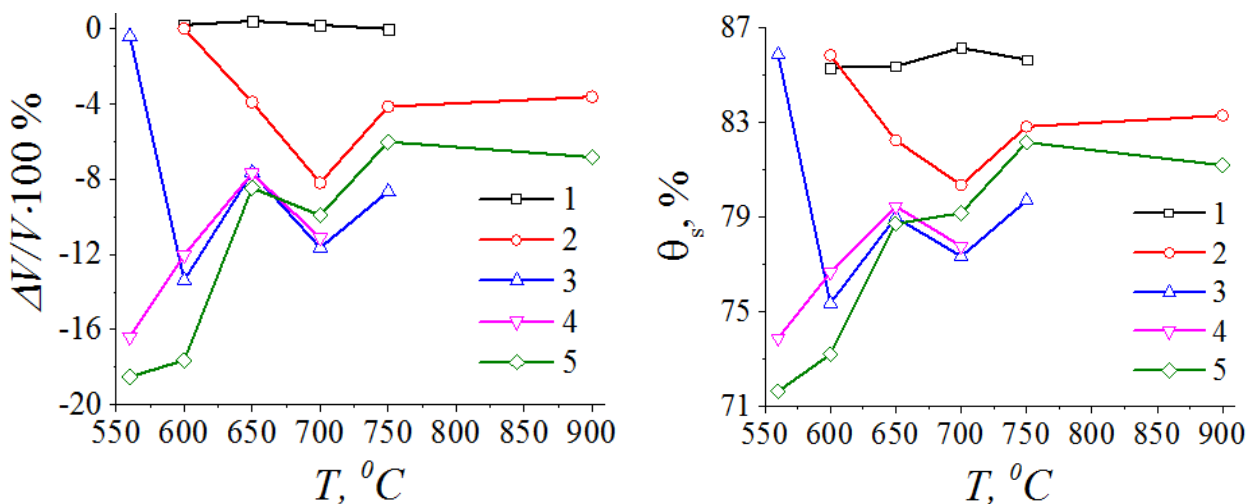
Дослідження кінетики спікання композицій Cu-30%Al з оксидом ітрію показує (рисунки 5.26-5.29), що слабка взаємодія не сприяє активації спікання. Мається на увазі, що металічний алюміній взаємодіє з оксидом ітрію і не локалізує реакційний процес в системі (рисунк 5.26). Якщо в твердо-рідкому стані відбувається зниження темпу росту, то в твердому – спостерігається максимальний ріст.



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.26 – Кінетика реакційного спікання (Cu-30%Al) + 5% об. Y₂O₃ з густиною 86,0% при: 1 – 560 °C; 2 – 650 °C; 3 – 700 °C; 4 – 750 °C

З підвищенням температури спікання відбувається немонотонна зміна об'єму заготовок (рисунок 5.27). Це пов'язано з характером процесів, що відбуваються у самій металевій системі.

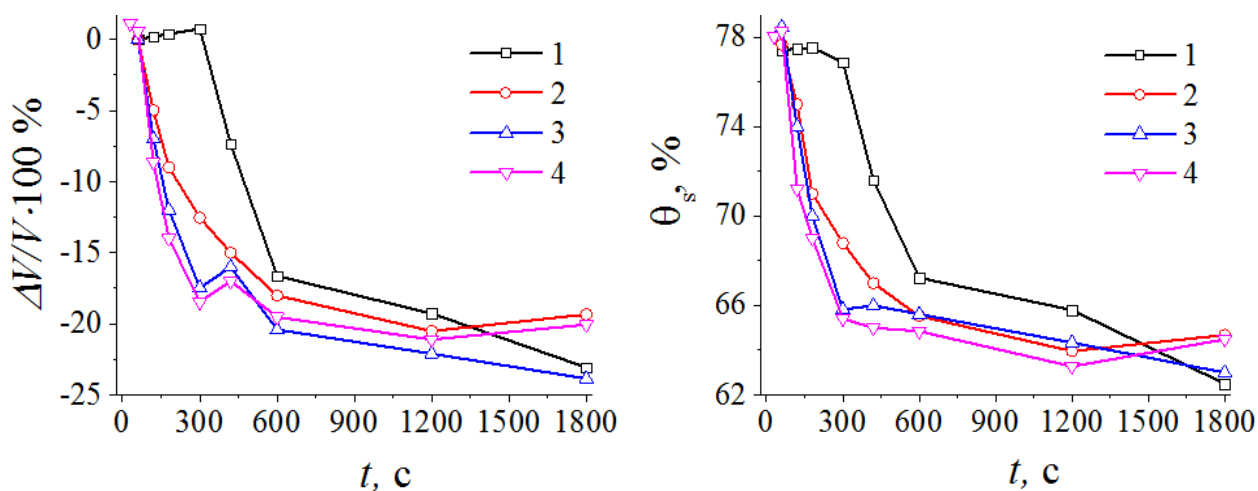


а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.27 – Реакційне спікання пресовок металічних порошкових композицій (Cu-30%Al) + 5% об. Y₂O₃ з відсною густиною 86,0% протягом: 1 – 60 с; 2 – 300 с; 3 – 600 с; 4 – 1200 с; 5 – 1800 с

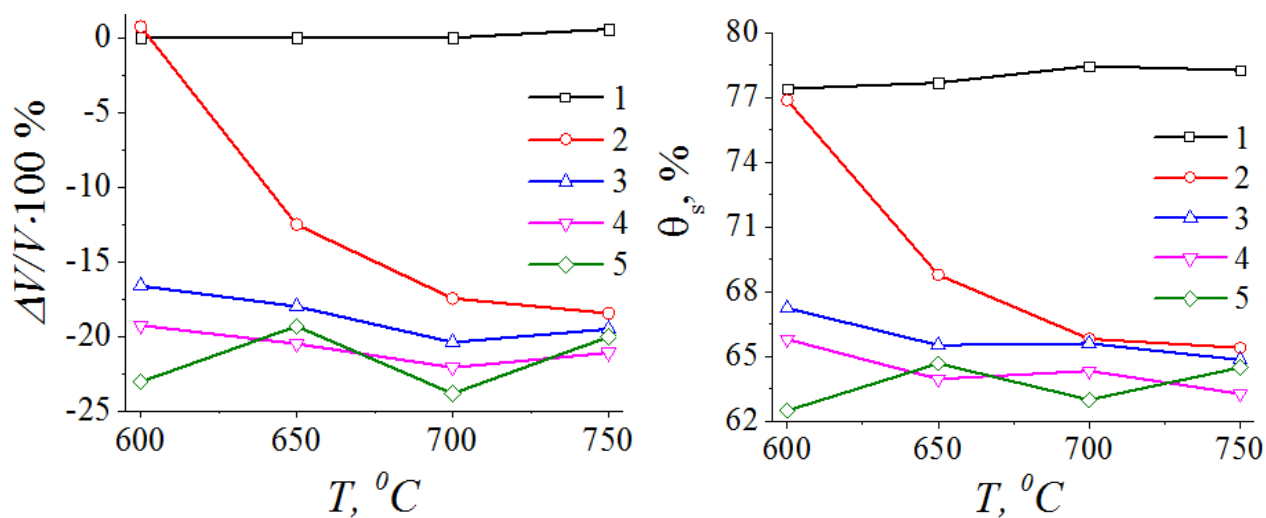
Всі процеси, що відбуваються при взаємодії в системі Cu-Al відображаються на характері об'ємних змін заготовок при реакційному спіканні.

Зі зростанням об'ємної частки оксиду ітрію, реакційні процеси в меншій мірі впливають на характер кінетичних кривих (рисунки 5.28, 5.29).



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.28 – Кінетика спікання (Cu-30%Al) + 25% об. Y₂O₃ з густиною 77,8% при: 1 – 600 °C; 2 – 650 °C; 3 – 700 °C; 4 – 750 °C

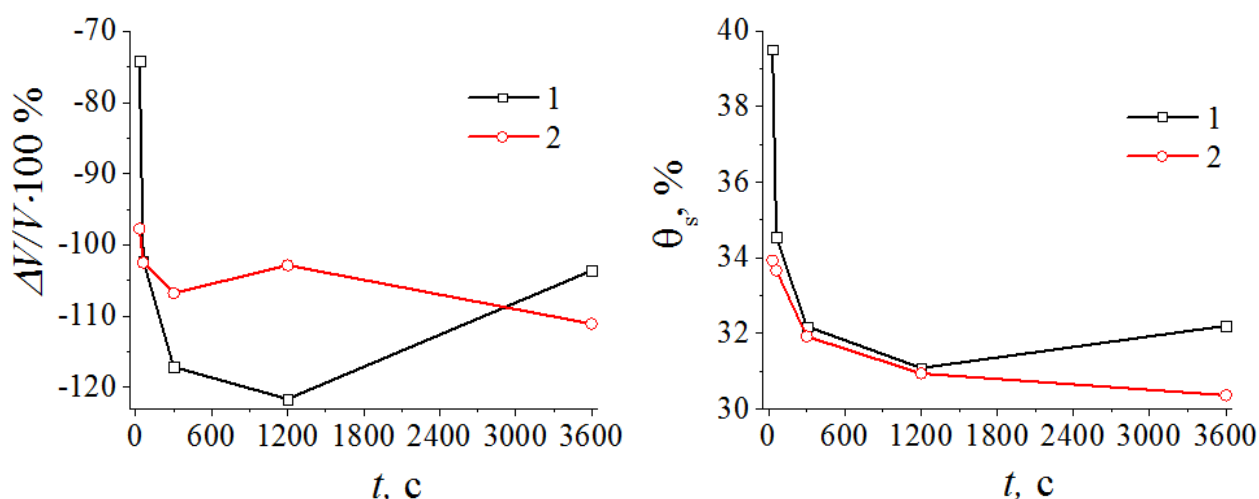


а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.29 – Реакційне спікання пресовок металічних порошкових композицій (Cu-30%Al) + 25% об. Y₂O₃ з відотною густиною 77,8% протягом: 1 – 60 с; 2 – 300 с; 3 – 600 с; 4 – 1200 с; 5 – 1800 с

5.4 Закономірності реакційного спікання пресовок з порошкових сумішей на основі подвійних металічних систем з сильно взаємодіючими сполуками

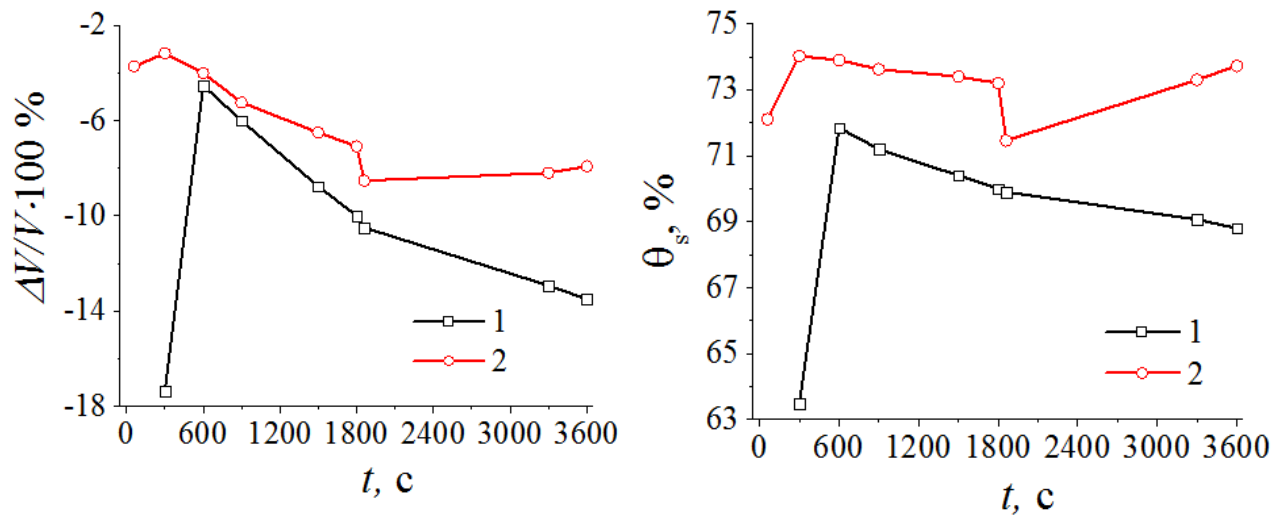
Дослідження системи Ni-Sn з домішками нітриду кремнію (рисунок 5.30) свідчить про посилення росту об'єму пресовок при спіканні. Це обумовлено активною взаємодією нітриду кремнію. Тобто, реакційна взаємодія в системі призводить як до утворення складних хімічних сполук кремнію з нікелем, так і до розчинення кремнію в розплаві олова. Тобто, хімічна взаємодія цієї домішки з основними компонентами суміші посилює об'ємний ріст пресовок, що свідчить про домінування процесу уніполярного розчинення тугоплавкої сполуки в металічній основі.



а – криві усадки; б – криві відносної густини

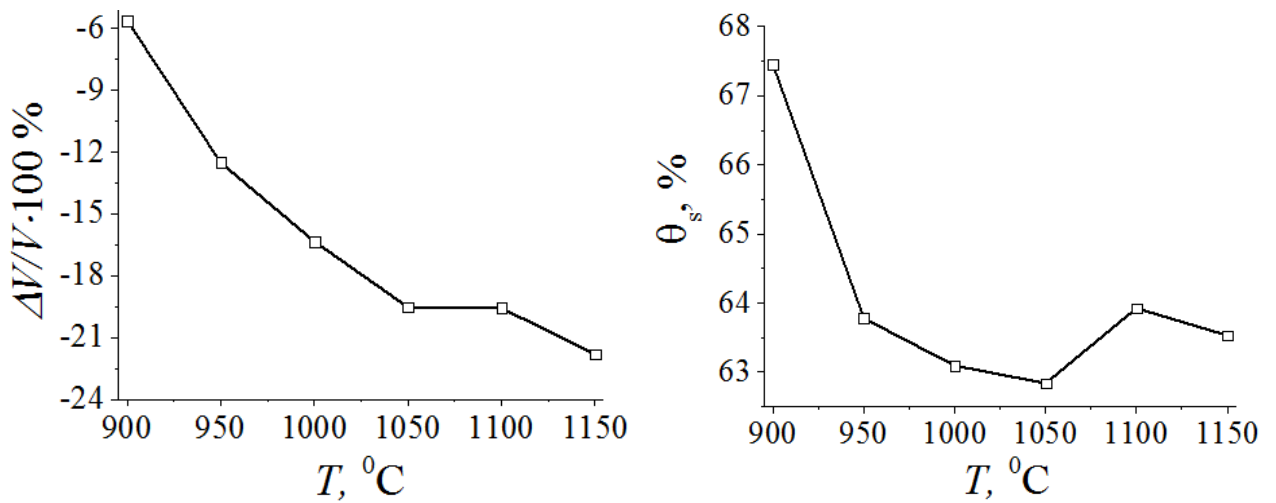
Рисунок 5.30 – Кінетика реакційного спікання порошкових композицій (Ni-67.5%Sn) + 25% об. Si₃N₄ з густиною 72,0% при: 1 – 850 °C; 2 – 1000 °C

Однак, якщо відбувається взаємодія без розчинення тугоплавкої металевої складової, наприклад, оксиду ітрію в металевому розплаві, то ефект придушення росту на пізніх стадіях спікання все ж проявляється (рисунок 5.31, 5.32).



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.31 – Кінетика реакційного спікання порошкових композицій (Ni-53Al) + 25% об. Y₂O₃ з густиною 73,2% при: 1 – 950 °C; 2 – 1050 °C



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 5.32 – Реакційне спікання порошкових композицій (Ni-53Al) + 25% об. Y₂O₃ з відсноною густиною 73,2% протягом 300 с

5. 5 Висновки за розділом

Дослідження закономірностей реакційного спікання подвійних металічних систем показало, що цей процес ініціюється разом з появою перитектичної чи евтектичної рідини, що утворюється при контактному плавленні суміші. Характер об'ємних змін при спіканні, перш за все, залежить від якісного і кількісного складу порошкової системи, густини пресовок, температури і тривалості спікання, наявності різного роду домішок. Але в першу чергу все визначається швидкістю, характером і тепловим ефектом реакційних процесів, що відбуваються в системі.

Виявлено, що на початковій стадії спікання зразки практично усіх досліджених порошкових подвійних систем густиною понад 80 % дають значний ріст об'єму. Але з часом він сповільнюється і змінюється тенденцією до усадки, яка, як правило, з певного моменту часу припиняється. Це пов'язано з тим, що великі пори, що виникли при коагуляції численних менших, не зникають. Виникнення великих каверн пов'язано із реакційною кристалізацією інтерметалідів, що синтезуються.

Введення певної кількості хімічно інертних домішок локалізує реакційні процеси в об'ємі пресовок і, таким чином, не дає змоги дрібним порам збиратися в каверни, що сприяє придушенню росту пресовок і приводить, з часом, до значної усадки. Дрібні пори, що утворилися за рахунок уніполярної дифузії, беруть участь в масо переносі і уможливають процес ущільнення на пізніх стадіях спікання.

Встановлені закономірності реакційного спікання металічних систем дозволяють цілеспрямовано керувати величиною об'ємних змін пресовок реагуючих сумішей, що дає змогу керувати процесами формування властивостей розроблюваних композиційних матеріалів.

РОЗДІЛ 6

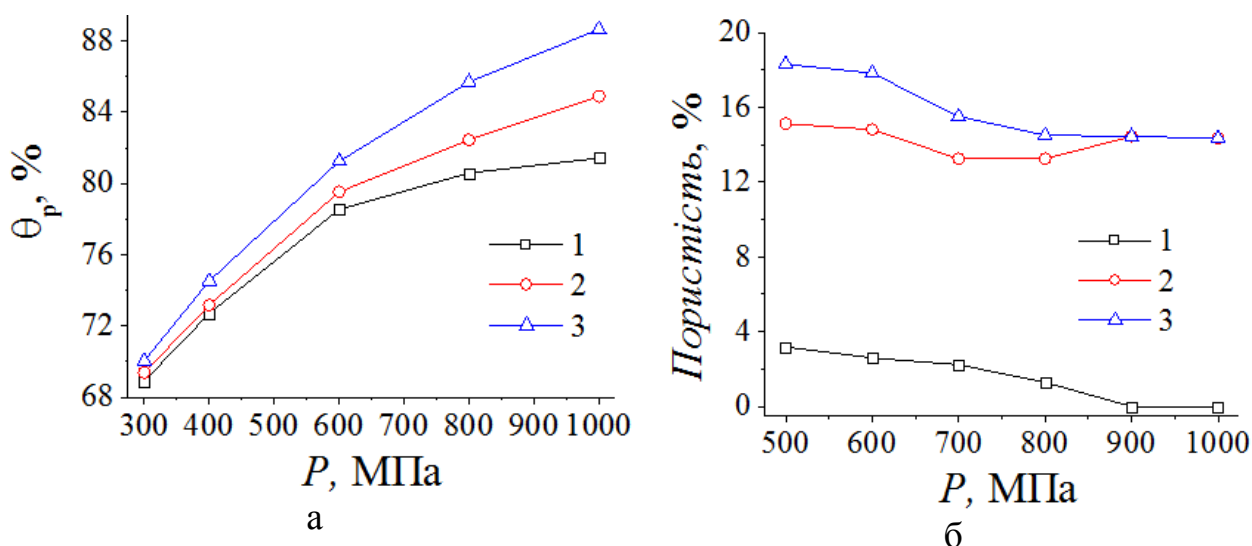
СТВОРЕННЯ КЕРОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ РЕАКЦІЙНОГО СПІКАННЯ ЖАРОМІЦНИХ ДИСПЕРСНО-ЗМІЦНЕНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ НІХРОМУ, ЇХ ТЕРМОРЕАКЦІЙНОЇ ПАЙКИ І ЇЇ ПРАКТИЧНА РЕАЛІЗАЦІЯ ПРИ РОЗРОБЦІ ЖАРОСТІЙКИХ КОНСТРУКЦІЙ АВІАКОСМІЧНОЇ ТЕХНІКИ

У якості основи було обрано порошок карбонільного нікелю з розмірами частинок меншими за 10 мкм. Це дозволило не застосовувати технологію механохімічного синтезу сплаву. Крім того, порошки основних легуючих компонентів хрому і алюмінію мали розмір не більше 40 мкм, що сприяло прискореній гомогенізації сплаву. Спочатку дисперсно-зміцнююча сполука – оксид ітрію Y_2O_3 вводився в нанодисперсному стані (частинки до 40 нм) у карбонільний нікель та змішувався з ним на протязі 8 годин. Далі в суміш вводилась решта компонентів сплаву: алюміній та хром. Змішування проводилось в ексцентриковому змішувачі протягом 8 годин [92].

6.1 Дослідження процесів формування порошкових сумішей на основі ніхрому

Процеси ущільнення порошкових металевих сумішей у сталних прес-формах вивчалися для реальних сплавів з метою встановлення прийнятних технологічних параметрів, зокрема, необхідного тиску пресування та його впливу на густину заготовок. При цьому визначалася ущільнюванність сумішей.

В результаті експериментальних досліджень встановлено, що у зв'язку з високою пластичністю нікелю, суміші на основі його карбонільного порошку з хромом і алюмінієм добре ущільнюються (рисунок 6.1, а)



а – криві відносної густини; б – криві пористості

Рисунок 6.1 – Залежності відносної густини порошкових пресовок (1 – Ni-20Cr; 2 – Ni-20Cr-2Al; 3 – Ni-20Cr-6Al) і характеру зміни пористості заготовок з ніхрому Ni-20Cr-2Al (1 – відкрита, 2 – закрита, 3 – загальна) від тиску пресування з двохстороннім прикладенням навантаження

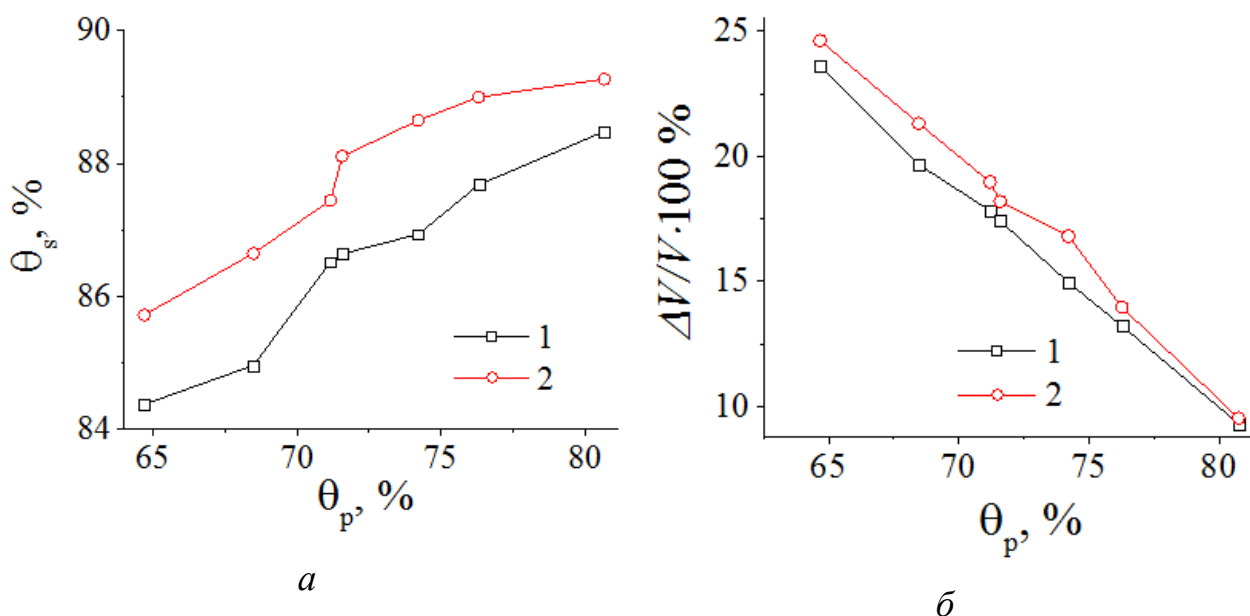
Підвищення вмісту алюмінію в суміші збільшує її ущільнюванність. При тиску пресування 600 МПа отримуються пресовки з відотною густиною близько 80 %. Подальше зростання тиску, хоча і дозволяє підвищити відносну густину, однак викликає розшарування масивних заготовок і, як правило, швидкий вихід з ладу сталених прес-форм. У зв'язку з цим, тиск пресування було обмежено 600-700 МПа.

Особливий інтерес представляє характер розподілу відкритої і закритої пористості в залежності від тиску пресування (рисунок 6.1, б). Отримані результати свідчать, що в діапазоні 500-600 МПа закрита пористість домінує над відкритою, яка складає менше ніж 3 % і, з підвищенням тиску до 900 МПа, спадає до нуля. Це характерно для дрібних дисперсних порошоків з високою пластичністю, що знижує вимоги до середовища спікання, а саме наявності в ньому активних газів: кисню та азоту. Тут необхідно зазначити, що в умовах закритої пористості, ці активні гази утворюють тугоплавкі сполуки, які є дисперсно-зміцнюючими домішками. Насамперед, це такі

сплави, в яких легуючими компонентами є перехідні метали, що утворюють термодинамічно стійкі тверді сполуки. При відсутності таких перехідних металів може відбуватися розбухання зразків. Тому постає необхідність в незначному легуванні для зв'язування цих газів.

6.2 Дослідження закономірностей спікання і мікроструктури порошкового ніхрому

Вивчення закономірностей ущільнення заготовок розроблюваних ніхромів при спіканні показало, що в усіх апробованих варіантах спостерігається усадка [93]. Максимальна відносна густина і усадка зразків досягаються при температурах 1275-1300 °С і відносній густині сирих пресовок 76 % (рисунок 6.2). Після спікання їх густина досягає 86,5 %.

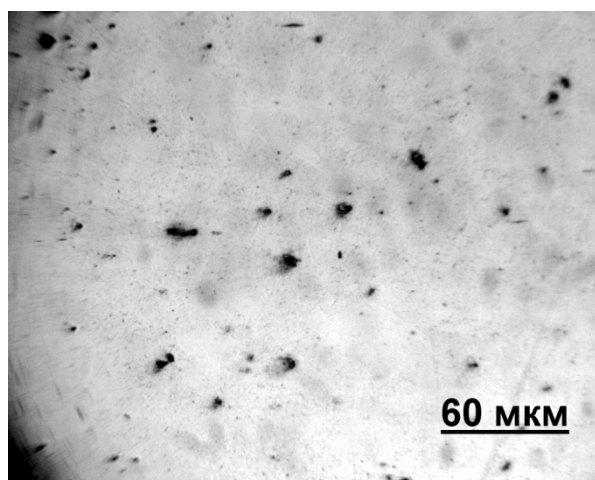


а – криві відносної густини; б – криві усадки

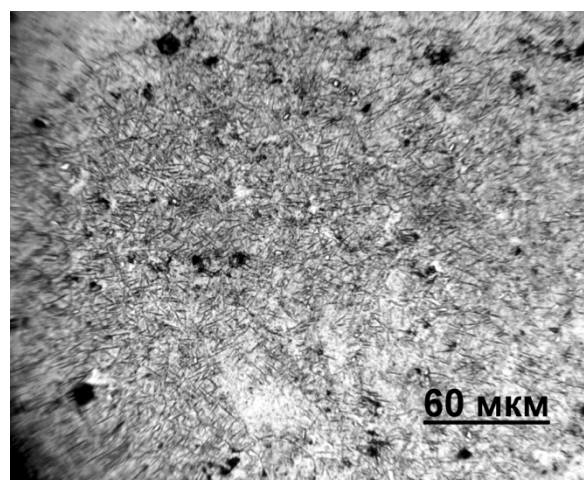
Рисунок 6.2 – Залежність відносної густини і усадки ніхромових заготовок з 6 % Al від відносної густини пресовок: 1 – 1275 °С; 2 – 1300 °С

Отримані заготовки з такою відотною густиною мають у своїй структурі як відкриту, так і закриту пористість (рисунок 6.3). Після прокатки відбувається сплющування пор (рисунок 6.3, в). Дослідження мікроструктури

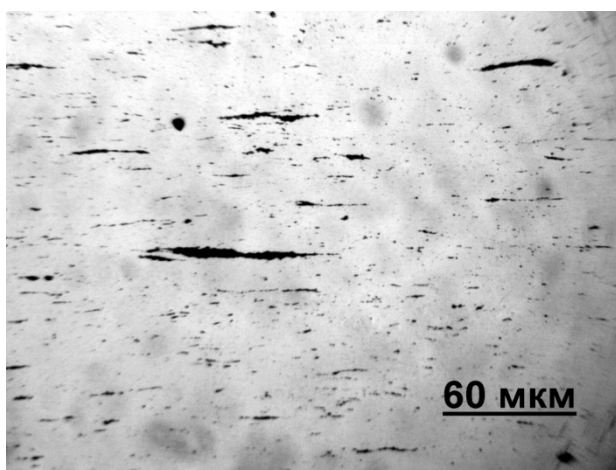
при більшому масштабі непротравлених шліфів у відображених електронах свідчить про виділення по границях зерен дисперсного інтерметаліду після прокатки при 1100°C (рисунок 6.3, г).



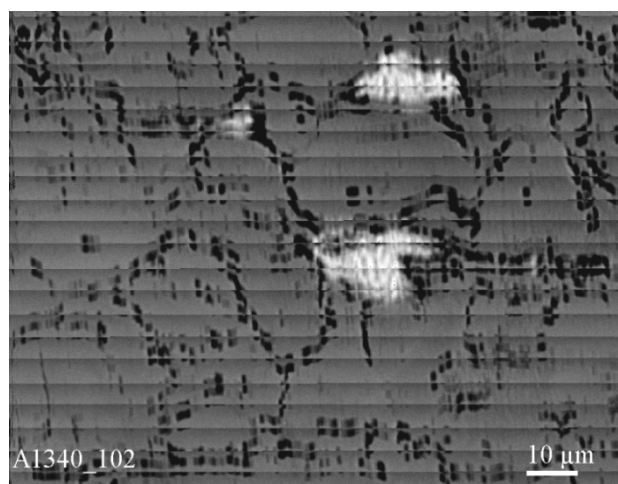
а



б



в



г

а – непротравлена поверхня;

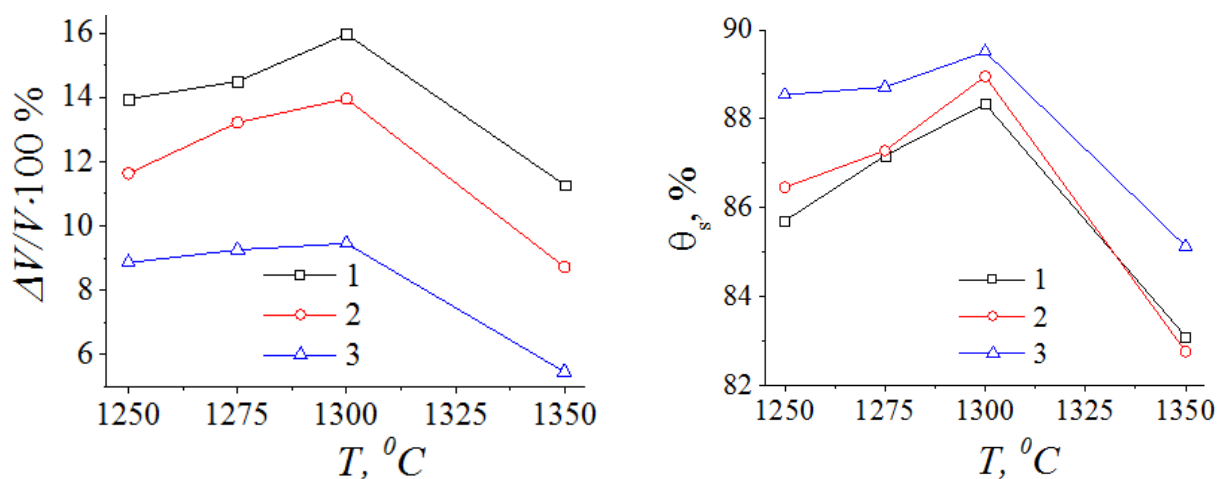
б – протравлена поверхня;

в – непротравлена поверхня після прокатки;

г – зйомка у відображених електронах непротравленого шліфа

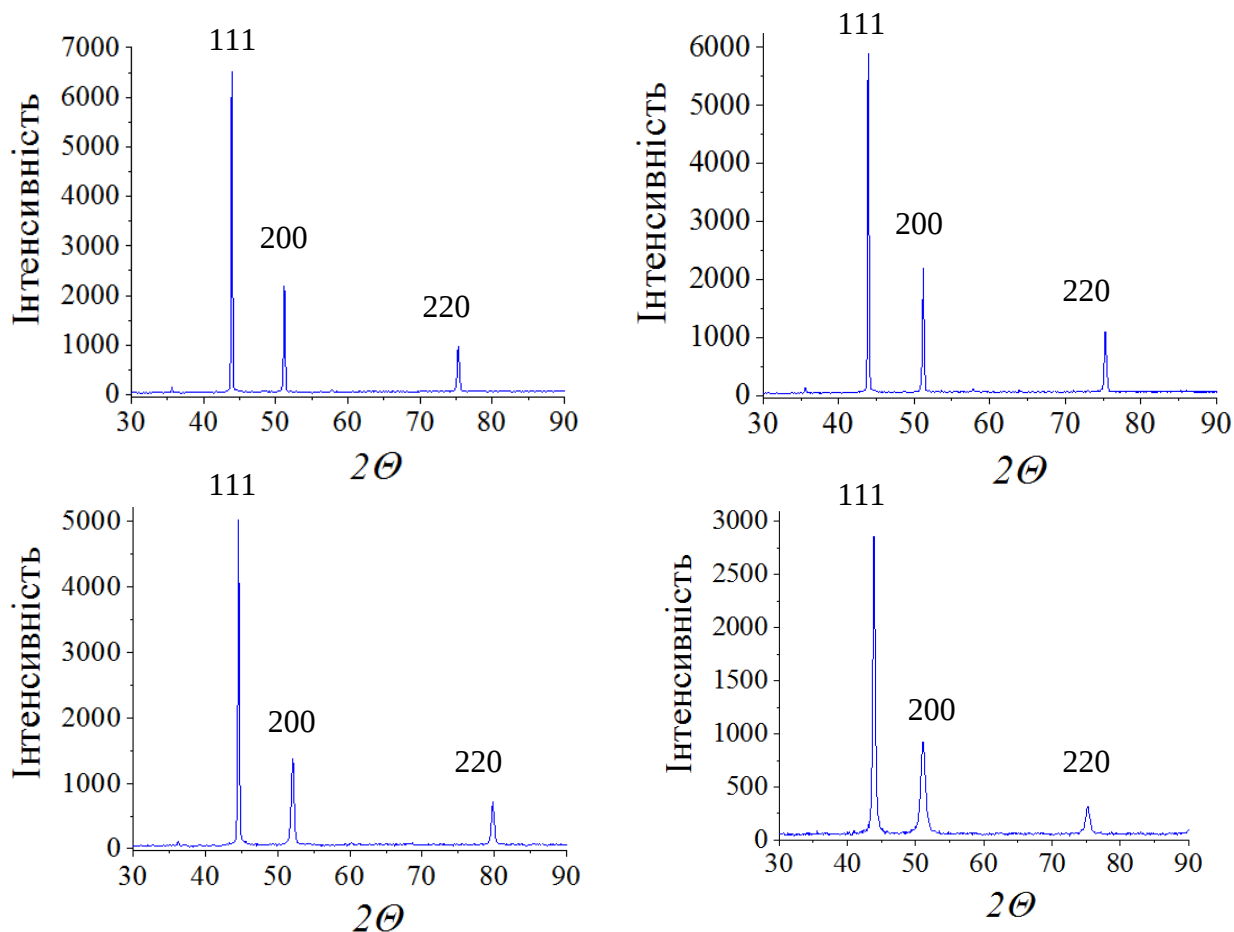
Рисунок 6.3 – Мікроструктура ніхрому $\text{Ni-20Cr-5,7Al-1,5Y}_2\text{O}_3$:

Максимальна усадка при спіканні спостерігається за температури 1300°C (рисунок 6.4). Підвищення температури спікання призводить до падіння усадки, що пов'язано з розкладом нітридів хрому і виділенням азоту (рисунок 6.4-6.5).



а – криві усадки; б – криві відносної густини

Рисунок 6.4 – Реакційне спікання Ni-20%Cr-5.7%Al-1.5%Y₂O₃ протягом однієї години із відсною густиною: 1 – 74,5 %; 2 – 76,5 %; 3 – 81 %



а) 1250 °C; б) 1275 °C; в) 1300 °C; г) 1350 °C

Рисунок 6.5 – Рентгенограми сплаву Ni-20%Cr-5.7%Al-1.5%Y₂O₃ спеченого протягом 1 години

В усіх спечених зразках утворюється гомогенний твердий розчин, який фіксується при звичайному охолодженні у вакуумній печі. Це підтверджується рентгенографічними дослідженнями фазового складу зразків (рисунок 6.5). Причому, повна гомогенізація відбувається при спіканні протягом однієї години, починаючи з температури 1250 °С.

6.3 Особливості ущільнення порошкового ніхрому методом прокатки та технологія отримання заготовок із застосуванням термореакційної пайки

Для підвищення відносної густини необхідно застосовувати операції допресовки та прокатки. Використання допресовки на великих зразках є небажаним, оскільки відбувається прискорене зношування прес-форми.

Після спікання заготовки є достатньо світлими (рисунок 6.6), мають правильну форму, однак при цьому в них все ж присутня залишкова відкрита пористість. Наявність відкритої пористості не дозволяє нагрівати матеріал під прокатку у відкритій атмосфері повітря. Для цього необхідно, щоб вся пористість у зразку була закритою. Це спостерігається, коли відносна густина зразків стає більшою 90 %. Щоб її досягти, слід проводити допресовку при більших тисках, ніж тиск пресування порошкової суміші. У зв'язку з цим було застосовано холодну прокатку.

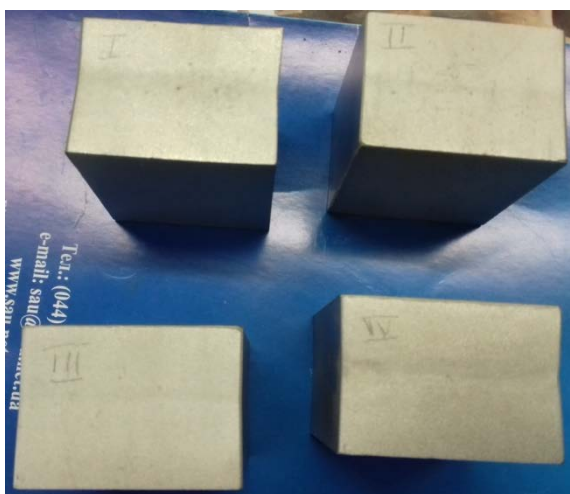


Рисунок 6.6 – Спечені заготовки сплаву $\text{Ni-20Cr-3Al-1,5Y}_2\text{O}_3$

Як показали дослідження зміни відносної густини при спіканні, не вдається отримати заготовки потрібної щільності лише шляхом зменшення пористості сирих пресовок, яка є пропорційною тиску пресування. Так, найменшу пористість мають спечені зразки, пресовки яких мали відносну густину 83,75 - 84,25 %.

Як при спіканні, так і при допресовці, відносна густина сплавів ніхрому є досить чутливою до технологічних параметрів процесу отримання щільного матеріалу. Це обумовлено специфічним впливом введеного в склад матеріалу нанодисперсного оксиду ітрію. Слід зазначити, що при реакційному спіканні, якому піддаються пресовки з ніхрому, також суттєву роль відіграє початкова густина пресовок. Тому, для оптимізації технології отримання ніхрому різного складу необхідно обов'язково проводити дослідження впливу пористої структури на характер ущільнення матеріалу при спіканні.

Геометричні розміри чотирьох вихідних заготовок із жаростійкого сплаву на основі Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃ до і після спікання представлені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Геометричні розміри і деякі технологічні властивості заготовок зі сплаву Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃, підготовлених для прокатки

№ зразків	Розміри пресовок, h × b × l (мм)	Вага, г	Пористість, θ (%)	Розміри після спікання при 1200°C (2 години) h × b × l (мм)	Вага, г	Пористість θ (%)
I	36,3 x 50,5 x 60,1	697,4	20,1	35,1 x 48,7 x 58,0	695,18	11,5
II	36,1 x 50,7 x 60,2	697,31	20,1	34,5 x 48,7 x 58,0	695,21	9,9
III	36 x 50,7 x 60,3	696,5	20,1	34,8 x 48,9 x 58,1	694,35	11,3
IV	36,5 x 50,6 x 60,2	695,05	21,1	35 x 48,8 x 57,8	692,79	11,4

Послідовність операцій прокатки та відпалу з отриманими проміжними результатами представлена в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Геометричні розміри і деякі технологічні властивості заготовок на різних стадіях прокатки

№ зразків	Висота заготовки після 1-го циклу прокатки, h, мм	Висота заготовок після 2-го циклу прокатки h, мм	Відпал 1200 °С (2 год) у вакуумі	Розміри після 3-го циклу прокатки і спікання при 1200 °С (2 години) h x b x l (мм)	Вага, г	Пористість, θ (%)
I	32,5	31,5	+	28,6x50,8x65,1	695,18	7,3
II	33,4	31,5	+	28,6x50,8x65,0	695,21	7,4
III	33,3	31,7	+	28,6x51,0x65,9	694,35	7,3
IV	33,5	31,9	+	28,6x50,8x65,7	692,79	7,4

Вихідні зразки являють собою пористі заготовки зі змінною густиною по перерізу і з максимальною пористістю в області середини зразка. Заготовки із загальною пористістю 10-13 % мають у своїй структурі закриту та відкриту пористість. У наслідок цього, на початковому етапі прокатки неможна здійснювати гарячу прокатку, оскільки при нагріванні на повітрі при температурі вищій від 1000 °С відбувається насичення структури киснем, що призводить до окрихчування заготовок. Прокатка здійснювалася на стані ДУО 500 при кімнатній температурі із загальним ступенем деформації не більшим від 10 % вздовж зразка (вузька частина) до чергового відпалу. При цьому за один прохід деформація складала не більше 2 – 3 %. Останній цикл прокатки проводився у поперечному напрямку. Таким чином, пористість кінцевого продукту складала не більше 2 – 3 %.

Після трьох циклів прокатки з проміжними відпалами при 1200 °С досягається зменшення пористості до 7,3 – 7,4 %. Після четвертого циклу

відбувається подальше зменшення пористості (таблиця 6.3). Необхідної густини з пористістю меншою за 3 % зразки досягають після 5-го циклу прокатки (таблиця 6.4). Після цього зразки шліфувались та полірувались.

Слід зазначити, що дисперсно-зміцнений ніхром після ступеня деформації в 10 % наклепується до величини твердості більшої 45 HRC. Повний відпал відбувається за температури 1250 °C протягом 1 години. Після цього матеріал може піддаватися різанню із використанням різців, виготовлених зі швидкоріжучої сталі. Тому заготовки ніхрому цілком можуть бути використані для виготовлення деталей методом механічної обробки.

Враховуючи специфіку порошкової металургії, отримання великогабаритних виробів представляє особливу складність у зв'язку з необхідністю використання пресів, які забезпечують великі зусилля пресування і, відповідно, використання масивних прес-форм [94].

Таблиця 6.3 – Геометричні розміри і деякі властивості заготовок зі сплаву Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃ після четвертого циклу прокатки та шліфовки

№ зразків	Розміри після шліфовки і 3-го циклу прокатки h x b x l (мм)	Вага, г	Пористість θ (%)	Висоти заготовок після 4-го циклу прокатки, h (мм)	Відпал: 1200 °C 2 години у вакуумі	Пористість, θ (%)
1	28,6x50,0x63,5	666,2	7,3	25,5	+	5,9
11	28,6x50,0x63,4	672,3	7,4	25,6	+	5,5
111	28,6x50,2x64,1	665,2	7,3	25,6	+	6,0
1V	28,6x50,1x64,1	668,3	7,4	25,7	+	5,8

У зв'язку з цим найбільш раціональним є використання, особливо для виробів складної форми, методів терморекційної пайки.

Таблиця 6.4 – Геометричні розміри та деякі властивості заготовок сплаву Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃ після п'ятого циклу прокатки і шліфовки

№ зразків	Розміри після 5 циклу прокатки, h x b x l (мм)	Вага, г	Пористість, θ (%)	Відпал 1200 °С 2 години у вакуумі	З'єднання 4-х заготовок в одну розміром 120x140 мм
1	23,0x55,7x69,7	666,2	2,7	+	+
11	23,0x55,8x69,9	672,3	2,4	+	+
111	23,0x55,8x69,9	665,2	2,9	+	+
1V	23,0x55,8x69,9	668,3	2,3	+	+

Уже після третього циклу прокатки, зразки можна відпалювати без захисних середовищ (інертні гази). До цього зразки піддавалися високотемпературному відпалу лише у вакуумній печі (рисунок 6.7).



Рисунок 6.7 – Заготовки сплаву Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃ після двократної прокатки і відпалу у вакуумній печі при 1200⁰С протягом 2-х годин

Після третього циклу прокатки зразки відпалювалися у муфельній печі опору СНОЛ 7.2/1300 без захисної атмосфери при температурі 1200°C протягом двох годин, а потім виймалися і охолоджувалися на повітрі (рисунок 6.8). По суті, при цьому відбувається загартування твердого розчину ніхрому, що підтверджують відповідні рентгенографічні дослідження (рисунок 6.9), які також показують його гомогенність.

Особливу увагу слід звернути на жаростійкі сплави на основі ніхрому, які окрихчуються у вуглецевмісному середовищі. Це обумовлено карбідною корозією по границях зерен сплаву в результаті якої утворюється карбід хрому. Тому при прокатці жаростійких сплавів мають дотримуватися наступні правила: під час гарячої чи холодної прокатки не використовувати графіт або нітрид бору. За холодної прокатки можна використовувати масла чи інші органічні мастила, що не містять вище вказаних компонентів. Масла можна використовувати лише на заготовках з густиною понад 90 %. При цьому перед відпалом кожен раз необхідне ретельне знежирювання. Термообробку слід проводити в чистій від вуглецю.



а



б

а – вигляд розжарених до 1200°C заготовок після відпалу;

б – вигляд охолоджених до кімнатної температури заготовок

Рисунок 6.8 – Заготовки сплаву $\text{Ni-20Cr-3Al-1,5Y}_2\text{O}_3$ після двогодинного відпалу в печі при 1200°C і охолодження на повітрі 20°C

Зразки після охолодження мають чорний колір шпінелі. Степінь чорноти складає 0,9. Однак, для наступних операцій термореакційної пайки необхідно позбавитися від поверхневої плівки шпінелі, оскільки у вакуумі при нагріві ця сполука нестійка і на поверхні залишається чистий оксид хрому, що є не суцільним на поверхні заготовки. Тому, краще використовувати відпал у вакуумній печі. Адже, при механічному методі видалення утвореної плівки, практично неможливо візуально встановити глибину проникнення кисню, що на подальших операціях пайки може позначитися на якості з'єднання.

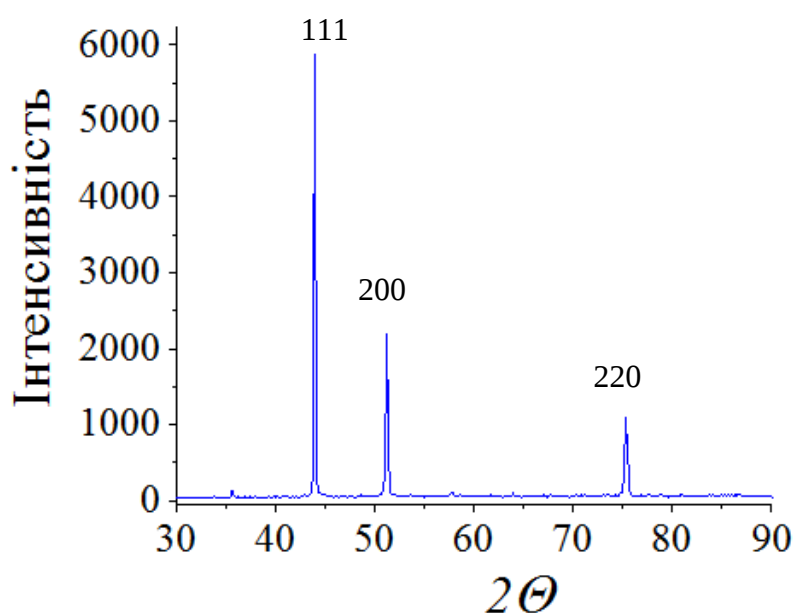


Рисунок 6.9 – Рентгенограма сплаву Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃ після відпалу

Для спечених заготовок матеріалу є допустимими різні ступені обтискання. Наприклад, для вихідних заготовок, що представленні в таблиці 6.1, допускається степінь обтискання не більше 10 % по висоті.

Так, при ступені обтискання 12% спостерігається утворення макроскопічних тріщин, паралельних поверхні обтиску (рисунок 6.10).



1



2



3



4

1 – вигляд зверху; 2 – вигляд збоку; 3 – вигляд торця; 4 – вигляд під кутом

Рисунок 6.10 – Вигляд заготовки сплаву $\text{Ni-20Cr-3Al-1,5Y}_2\text{O}_3$, ступінь обтискання якої при прокатці перевищує 10 %

Виникнення тріщин обумовлено тим, що в середині зразка густина менша, ніж в інших місцях, через бокове тертя стінки прес-форми з порошковою сумішшю.

Вивчення ролі ступеня обтискання на менших зразках і з густиною понад 90 % показало, що руйнування відбувається лише при ступенях обтискання більших від 30 % (рисунок 6.11). Однак, розтріскування заготовок з такою відносною густиною відбувається так само, як і у безпористих, вздовж лінії прокатки.



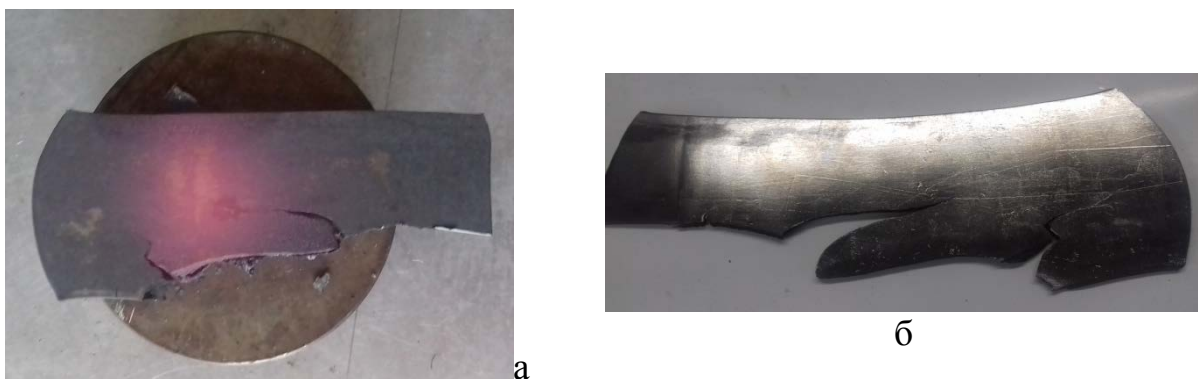
Рисунок 6.11 – Вигляд заготовок сплаву Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃, підданих більшому за 30 % обтисканню при прокатці

Дослідження мікроструктури зразків, підданих граничній деформації, показало, що в них виникає велика кількість плоских мікроскопічних тріщин (рисунок 6.12). Процес руйнування матеріалу відбувається по всьому об'єму. Тому в залежності від макроскопічних розмірів заготовки, виду прокатного стану, діаметру валків, швидкості прокатки встановлюється оптимальна величина обтискання як після спікання, так і при подальших відпалах.



Рисунок 6.12 – Мікроструктура матеріалу Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃, підданого ступеню обтискання при прокатці понад 30%

Слід зазначити, що гаряча прокатка зразків для даного виду дисперсно-зміцнених наночастинками оксиду ітрію ніхромів не є ефективною (рисунок 6.13), оскільки температура рекристалізації складає 0,9 від температури солідусу сплаву.



а – після першої прокатки; б – після другої прокатки

Рисунок 6.13 – Вигляд заготовки сплаву $\text{Ni-20Cr-3Al-1,5Y}_2\text{O}_3$, підданій ступеню обтискання понад 10% при гарячій прокатці за температури 1100°C

Наступна гаряча прокатка призводить до поширення утворених тріщин вглиб зразка.

На основі отриманих результатів слід рекомендувати лише холодну прокатку зі ступенями обтискання не більшими від 10 %, після чого відпалювати заготовки при температурі не меншій від 1250°C [95].

Як відомо, погана зварюваність дисперсно-зміцнених сплавів була причиною проведення і розвитку робіт по пайці. Склади припоїв та технологія пайки в основному розроблялися на сплавах TD-нікель і TD-ніхром. Основними проблемами при пайці є утворення пор, підвищена ерозійна зносостійкість, вибіркоче окиснення поблизу поверхні розділу припою і сплаву, а також розшарування. Ці недоліки пов'язані головним чином з хімічним складом припою і основного сплаву. Всі вони містять компоненти, які різко знижують температуру солідусу, як правило, самого сплаву, а також роблять крихкою зону з'єднання. У зв'язку з цим, за основу було взято метод терморекційної пайки, який забезпечував можливість

збереження всіх властивостей дисперсно-зміцненого сплаву. При цьому, в процесі пайки за рахунок термореакційної взаємодії слід утворити дисперсно-зміцнений сплав в зоні припою такого складу, який принципово не відрізняється від основи. У зв'язку з такою задачею, було розпочато роботи [2-8] з вивчення термокінетики взаємодії, що представлені в розділі 4. І в результаті було встановлено, що процеси реакційної взаємодії стосуються широкого класу фізико-хімічних систем з характерними ознаками нелінійної поведінки [9-10]. Системи з нелінійною поведінкою характеризуються непередбачуваним вибором траєкторії термокінетичного розвитку, особливо при зміні початкових умов проведення процесу. Власне, нелінійний характер термореакційної взаємодії проявився при пайці ніхрому алюмінієм із використанням фольги товщиною 14 мкм (рисунок 6.14, а).



а – вигляд зони пайки фольгою алюмінію товщиною 14 мкм;

б – вигляд зони пайки алюмінієвим порошком

Рисунок 6.14 – Поверхня плоских зразків $\text{Ni-20Cr-3Al-1,5Y}_2\text{O}_3$ після пайки при 1300°C

Як бачимо, утворення просторово-організованих структур, що обумовлені нелінійним законом взаємодії, проглядається досить чітко. Нелінійність взаємодії пов'язана з конкуренцією декількох процесів. При появі рідкої фази – алюмінію, розпочинається процес розчинення ніхрому в ній. Власне, протікає екзотермічна реакція і з'являються дифузійні та конвекційні

потоки [2]. Все це призводить до концентраційного розшарування. Збільшення товщини шару припою до 50 мкм призводить до утворення прошарку інтерметаліду (рисунок 6.14, б). Зокрема, на поверхні зразків утворюється темний шар тугоплавкого інтерметаліду еквіатомного складу NiAl (рисунок 6.15). Це обумовлено високою швидкістю синтезу сполуки і її кристалізацією. Зрозуміло, що швидкість кристалізації залежить від концентрації реагуючих компонентів. Її можна оцінити по швидкості росту температури в процесі екзотермічного синтезу (рисунок 4.7).

Таким чином, при пайці чистим алюмінієм спостерігається максимальна швидкість взаємодії, що і призводить до різкої кристалізації в зоні пайки. Це підтверджується попередніми експериментами з дослідження термодинаміки (рисунки 4.2 – 4.4). Найбільш сприятливим режимом терморекційної пайки, як і реакційного спікання, є такий, при якому відбуваються осциляції термодинамічної траєкторії (рисунок 4.1).

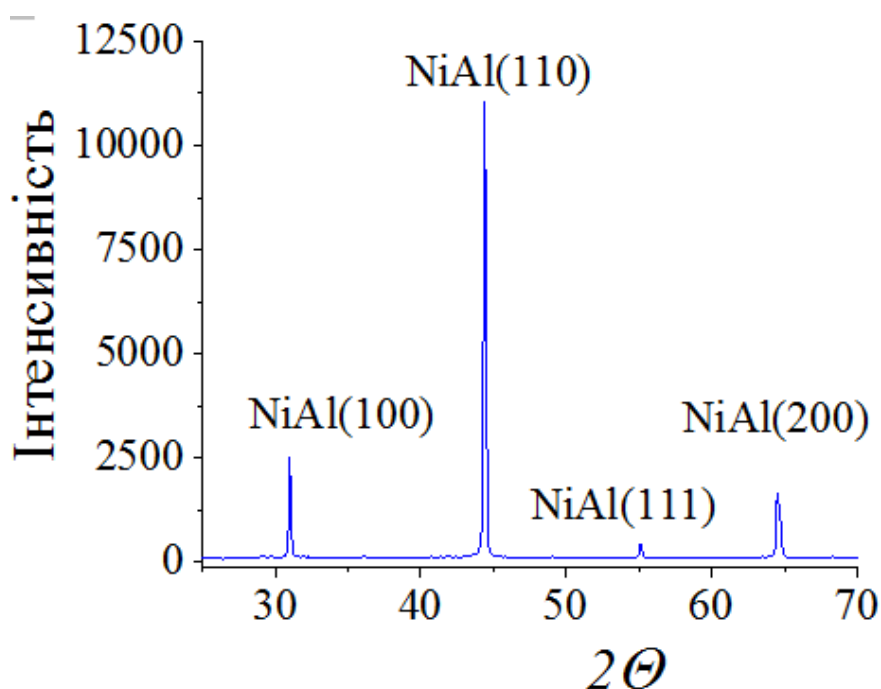


Рисунок 6.15 – Рентгенограм зони пайки сплаву Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃ алюмінієм

При цьому розплав уже існує не тисячні долі секунди, а час достатній (близько секунди) для того, щоб за допомогою капілярних сил відбулося з'єднання елементів деталі.

Додатково, для посилення нелінійної динаміки реакційної взаємодії в порошковий припій було введено титан, що дозволило збільшити тривалість існування рідкої фази. В результаті утворилося міцне з'єднання з характерними ознаками тривалого існування рідини (рисунок 6.16, а). При цьому є помітним потужний прояв дії капілярних сил, які призводять до зсуву зразків, що з'єднуються.

Оптимізація складу порошкового припою дозволила встановити таке співвідношення компонентів припою, яке при 1300°C утворює міцне з'єднання і кристалізується в процесі півгодинної витримки за цієї температури. Усі компоненти порошкового припою Ni-10%Ti-5%Al є основними легуючими металами ніхромових сплавів, які кристалізуються в процесі взаємодії з основою заготовки.



а



б

а – спаяні заготовки сплаву; б – мікроструктура зони пайки після прокатки

Рисунок 6.16 – Паяні зразки ніхрому з 20 % Cr, 3% Al, 1,5% Y_2O_3 і мікроструктура їхньої зони пайки після прокатки (Збільшення $1000\times$)

Після пайки зразки піддавалися прокатці зі ступенем обтискування 20 %, що не призвело до їх руйнування і утворення тріщин. Мікроструктура зони пайки достатньо дрібнозерниста (рисунок 6.16, б). При цьому,

прослідковується утворення ліній Чернова-Людера, що характерно для потужної динамічної дії на матеріал [11].

Пайка масивних зразків проводилася за наступною технологією: після п'ятої стадії прокатки відповідні грані двох зразків, які слід з'єднати між собою, шліфувались попарно на плоскошліфувальному верстаті і, після цього, відшліфована поверхня знежирювалася спиртом з наступним механічним нанесенням на неї порошкового припою Ni-10%Ti-5%Al. Потім зразки притискалися і піддавались витримці у вакуумній печі протягом півгодини за температури 1250 °C. Результати даного процесу представлені на рисунок 6.17.



а – дві спаяні заготовки, б – чотири спаяні заготовки

Рисунок 6.17 – Область пайки і спаяні зразки, підготовлені для фрезування

Надлишкова кількість припою виходить назовні і утворює округлі макроскопічні гранули. Якщо матеріал перед цим відпалювався на повітрі, то вони легко збиваються зубилом при малих зусиллях.

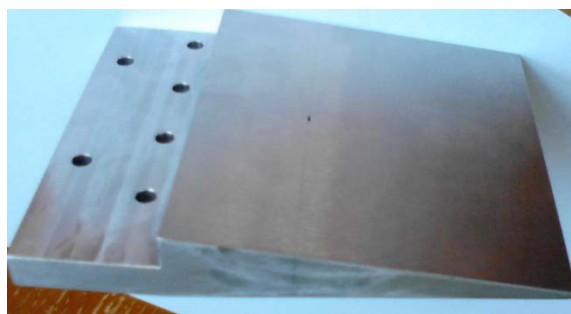
Аналогічна операція проводилася з іншими двома зразками. Після цього шліфувалася одна з бокових граней попарно спаяних зразків і знову повторювався процес пайки. У результаті отримували заготовку необхідних

розмірів. В такому стані заготовку піддавали фрезуванню на станку з числовим програмним керуванням.

Слід звернути увагу, що фрезування для отримання виробу можна проводити на заготовках, що відпалені при 1250°C протягом 2-х годин. Контроль якості відпалу здійснювався шляхом вимірювання твердості за Роквеллом (шкала С). Величина твердості перед операцією фрезування має бути рівною нулю. Фрезування проводилося твердосплавними фрезами в режимах, що призначенні для різання нержавіючої сталі. У результаті механічної обробки отримано макет кромки повітрозабірника гіперзвукового літака (рисунок 6.18).



а



б

а – вид знизу; б – вид зверху

Рисунок 6.18 – Макет кромки повітрозабірника з $\text{Ni-20Cr-3Al-1,5Y}_2\text{O}_3$

6.4 Дослідження фізико-механічних і функціональних властивостей порошкових ніхромів

Комплексна оцінка фізико-механічних властивостей розроблених матеріалів проводилася із застосуванням стандартних методик. Головними факторами придатності матеріалу до використання були обрані такі, як циклічна жаростійкість, жароміцність, утомна міцність і поведінка в процесі термодинамічного впливу.

Дослідження циклічної жаростійкості (рисунок 6.19) показали вплив технологічних факторів на характер утворення захисних оксидних шарів.

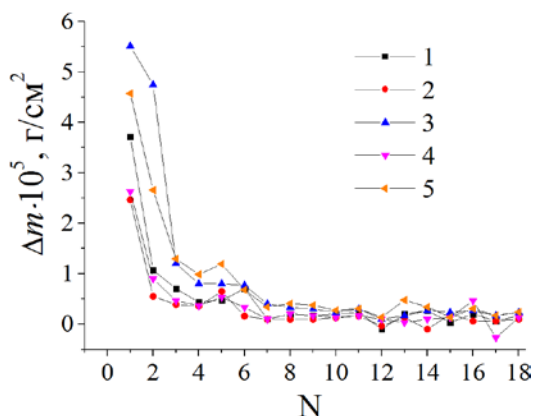


Рисунок 6.19 – Циклічна жаростійкість дисперсно-зміцненого ніхрому з 5,95 % Al товщиною: 1 – 0,1; 2 – 0,06; 3 – 1; 4 – 0,01; 5 – 0,05 мм

Максимальний приріст маси спостерігається протягом перших трьох циклів окиснення матеріалу. При цьому великий приріст ваги спостерігається у зразків товщиною 1 мм і 0,05 мм, що може бути пов'язано з більшою дефектністю поверхні пластин. Однак, уже на п'ятому та шостому циклах приріст маси зразків різної товщини практично вирівнюється і відрізняється в межах похибки вимірювань, складаючи приблизно 10^{-5} г/см². Це на порядок краще, ніж у розроблених в ІПМ НАНУ під керівництвом Солнцева В.П. ніобієвих жаростійких дисперсно-зміцнених сплавів [96-97].

Слід звернути увагу, що при окисненні сплаву з 5,7 % алюмінію оксидна плівка представлена оксидами хрому зі шпінеллю (рисунок 6.20).

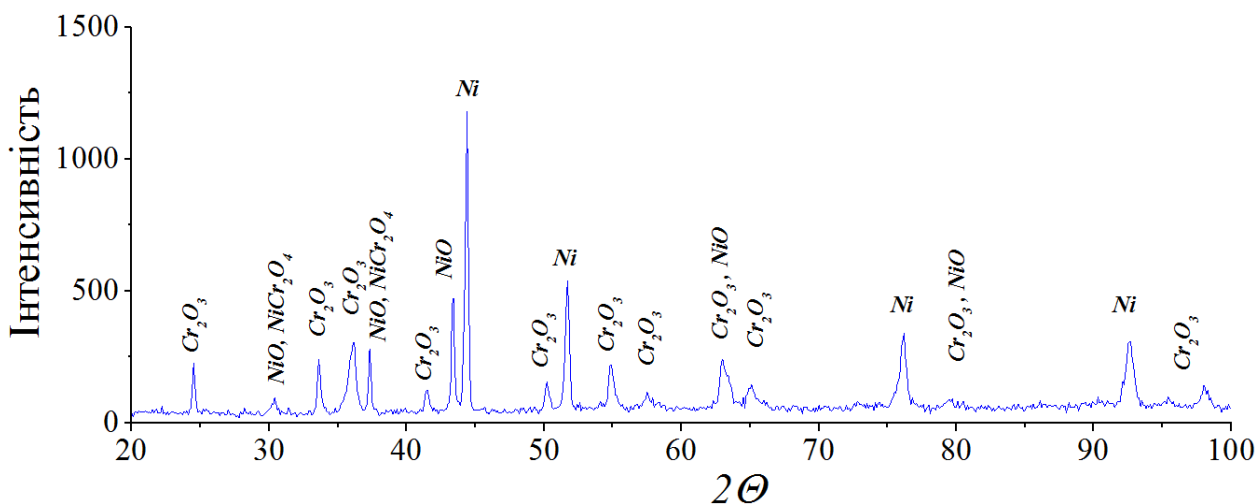


Рисунок 6.20 – Рентгенограма продуктів окиснення розробленого сплаву на основі ніхрому Ni-20%Cr-5,7%Al-1,5%Y₂O₃

При збільшенні вмісту алюмінію в сплаві до 5,95 % змінюється механізм окиснення [98]. Оксидна плівка у цьому випадку в основному складається з більш стійкого Al_2O_3 (рисунок 6.21).

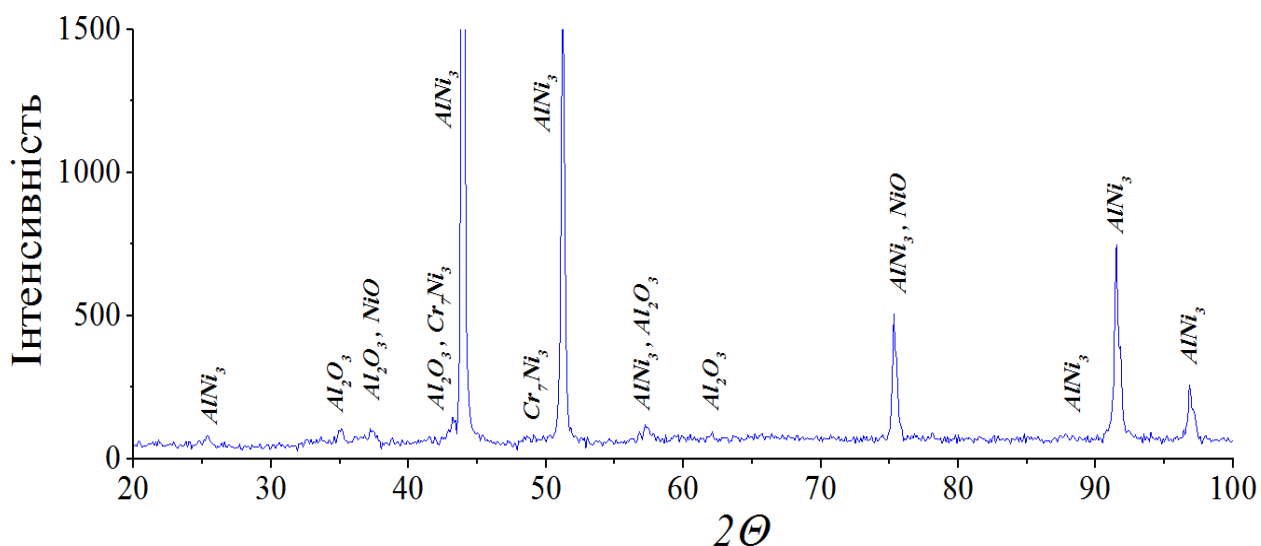


Рисунок 6.21 – Рентгенограма продуктів окиснення розробленого сплаву на основі ніхрому $\text{Ni-20\%Cr-5,95\%Al-1\%Y}_2\text{O}_3$

Вивчення фізико-механічних властивостей отриманих ніхромів показало суттєве підвищення високотемпературної міцності отриманих матеріалів (таблиця 6.5) [99-100]. З даних таблиці видно, що з підвищенням вмісту алюмінію жароміцність ніхрому зростає. При цьому також збільшується його пластичність при максимально-високих температурах. Однак, за температури 800°C спостерігається суттєве зниження пластичності, що пов'язано з ефектом динамічного деформаційного старіння, обумовленого гальмуванням руху дислокацій за рахунок виділення інтерметалідів.

Таблиця 6.5 – Властивості розроблених дисперсно-зміцнених нанооксидом ітрію порошкових сплавів на основі ніхрому з алюмінієм

Характеристика	T °C	ЮИПМ- 1200 (аналог)	Ni-20Cr- 3Al- 1,5Y ₂ O ₃	Ni-20Cr- 5,7Al- 1,5Y ₂ O ₃	Ni-20Cr- 5,95Al- 1Y ₂ O ₃
Густина		8300 м ³ /кг	7950 м ³ /кг	7500 м ³ /кг	7500 м ³ /кг
Границя міцності при розтягуванні, σ_b , МПа	20	738	1020	1021	1005
	800	237	542	578	999
	1100	45	-	-	-
	1200	не працює	40	48	56
Границя міцності, $\sigma_{0,2}$, МПа	20	364	624	713	760
	800	228	457	286	687
	1100	40	-	-	-
	1200	не працює	35	-	51
Відносне видовження, $\delta\%$	20	36,5	21	17,6	12,9
	800	36,7	18,1	0,2	1,1
	1100	32,8	18	-	-
	1200	не працює	18	-	22,3
Відносне звуження, $\psi\%$	20	34,2	22	14	14
	800	32,6	19	-	-
	1100	19,0	-	0,2	2,0
	1200	не працює	20	-	25

Отримання матеріалу за допомогою прокатки не призводить до суттєвої анізотропії механічних властивостей. Властивості зразків, вздовж і впоперек напрямку прокатки є близькими (рисунк 6.22).

При стисненні фіксується деяке збільшення межі текучості сплаву у напрямку прокатки за кімнатної температури.

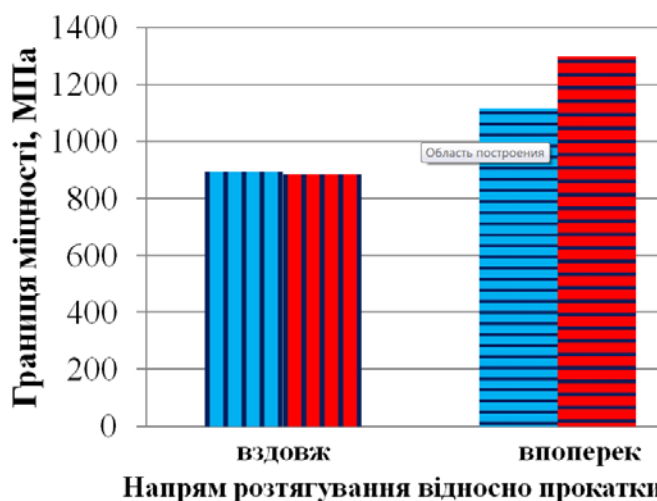
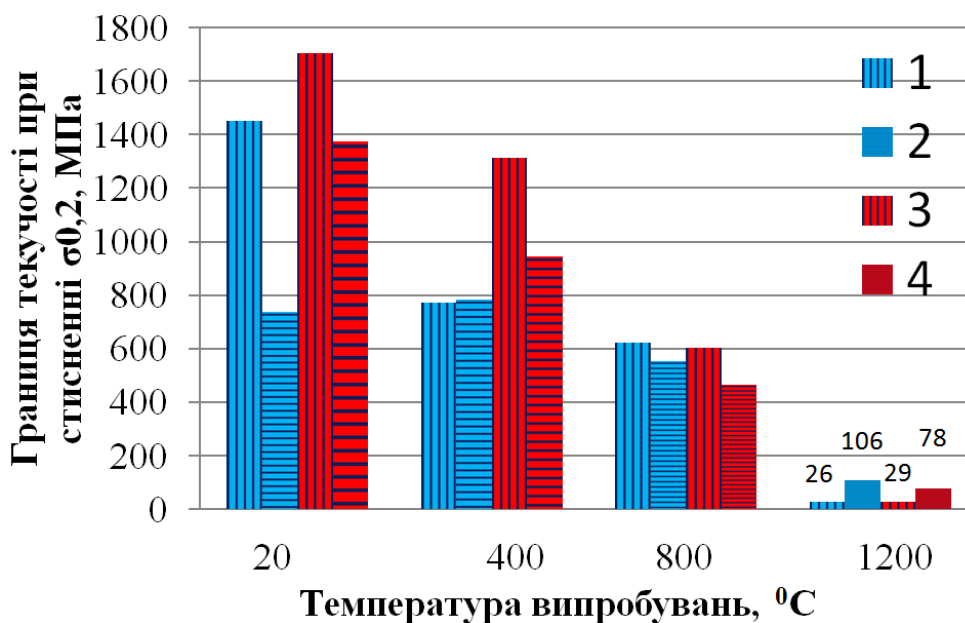


Рисунок 6.22 – Залежність межі міцності сплаву Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃ при розтягуванні у вакуумі за температури 20 °С від напрямку прокатки зразків без відпалу (синій) та з відпалом (червоний)

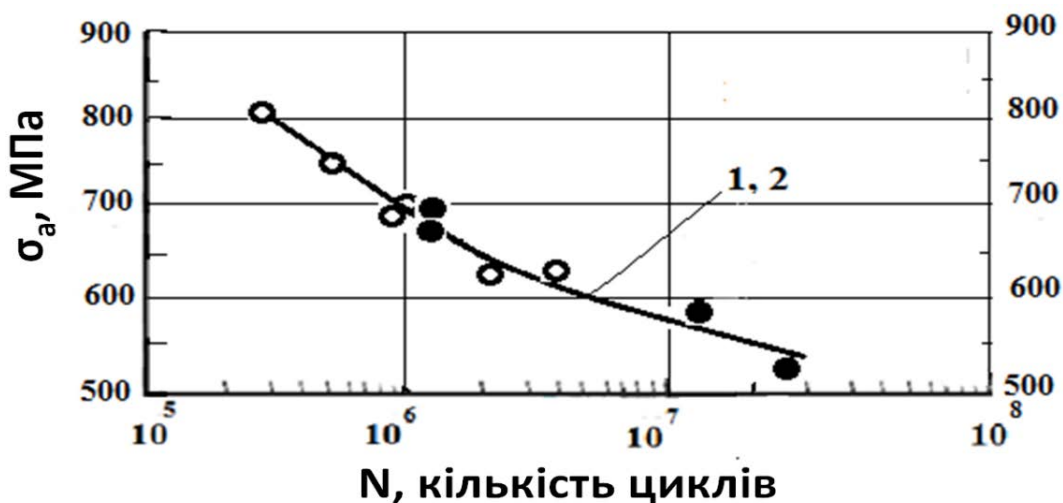
З підвищенням температури різниця між межею текучості сплаву вздовж і впоперек прокатки зменшується і при максимальних робочих температурах міцність впоперек прокатки стає дещо вищою (рисунок 6.23).



- 1 – без відпалу вздовж прокатки; 2 – без відпалу впоперек прокатки;
 3 – з відпалом при 1200 °С вздовж прокатки;
 4 – з відпалом при 1200 °С впоперек прокатки

Рисунок 6.23 – Залежність межі текучості сплаву Ni-20Cr-3Al-1,5Y₂O₃ при стисненні у вакуумі від температури випробувань

В дослідженому діапазоні циклічної довговічності межа витривалості матеріалу на базі випробувань $N = 10^7$ циклів складає не менше 570 МПа (рисунок 6.24), що значно перевищує необхідну величину $0,4 \sigma_s = 400$ МПа.

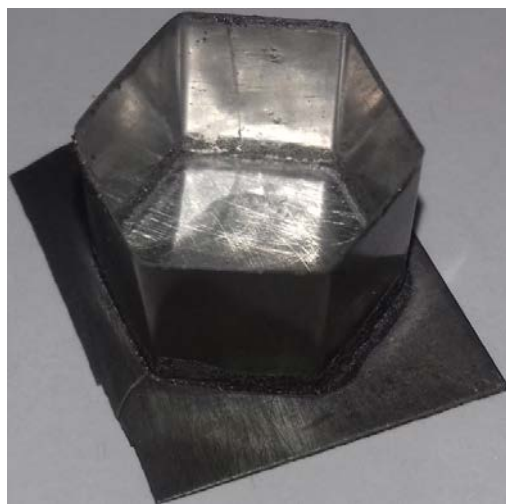


1- вздовж прокатки; 2 – впоперек прокатки

Рисунок 6.24 – Утомні криві ніхрому Ni-20Cr-5,7Al-1,5Y₂O₃ за кімнатної температури при консольному згині на частоті 2кГц

Дослідження технології прокатки та пайки цих сплавів дозволило виготовити стільникову теплозахисну панель Наприклад, із ніхрому складу Ni-20Cr-5,95Al-1Y₂O₃ виготовлений макет стільникової теплозахисної панелі багаторазового космічного апарату (рисунок 6.25) [101-102].

Високі фізико-механічні і функціональними властивості дисперсно-зміцненого матеріалу Ni-20Cr-5,95Al-1Y₂O₃ теплозахисної панелі дозволили успішно пройти випробування в аеродинамічному потоці розігрітому до 1200 °С, що відповідало піковим екстремальним умовам, яким може піддатися виріб при експлуатації. .



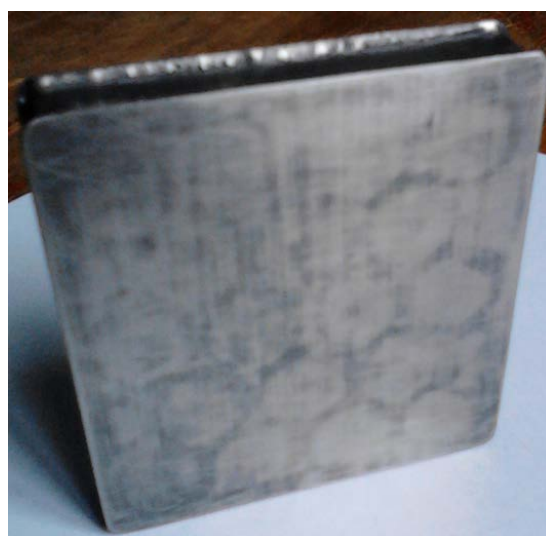
а



б



в



г

а – елементарний фрагмент;

б, в, г – без, з однією та з двома припаяними кришками відповідно

Рисунок 6.25 – Макет теплозахисної стільникової панелі багаторазового космічного апарату

Принципово новий підхід до технології одержання такого роду матеріалів шляхом реакційного спікання заклав основи для подальшого підвищення жароміцності до 1300°C та покращення інших властивостей дисперсно-зміцнених жаростійких нікелевих сплавів [103-104].

6.5 Висновки за розділом

Розроблено за допомогою технології реакційного спікання три жаростійкі дисперсно-зміцнені сплави на основі ніхрому Ni-20Cr з вмістом алюмінію до 6 % і оксиду ітрію (Y_2O_3) до 1,5%.

Відпрацьовано режими прокатки товстих заготовок і тонких листів товщиною до 0,1 мм.

Розроблено склади припоїв і відпрацьовано технологію термореакційної пайки для товстих заготовок, що використовуються при виготовленні виробу типу повітрозабірника гіперзвукового літака, а також для тонких листів стільникових конструкцій теплозахисних панелей гіперзвукових і багаторазових космічних апаратів.

Досліджено фізико-механічні і функціональні властивості розроблених дисперсно-зміцнених матеріалів.

Визначено, що отримані властивості в сукупності забезпечують працездатність теплозахисних конструкцій багаторазових космічних систем при аеродинамічному нагріві до 1200 °С.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна задача дослідження закономірностей реакційного спікання металічних композицій, які містять невзаємодіючі сполуки та розроблено технологію отримання дисперсно-зміцнених ніхромів і виготовлення з них жароміцних конструкцій авіакосмічного призначення.

1. Удосконалено, в рамках синергетичного підходу Солнцева В.П. та ін., фізико-хімічні моделі високоенергетичних процесів синтезу інтерметалідів на конкретних прикладах їх отримання в системах Ti-Al та Ni - Al. Враховано вплив температурної залежності рівноважної концентрації тугоплавкого компонента в перитектичній рідині, процесу його кристалізації, порядку реакції та теплового випромінювання на характер термодинамічної траєкторії. На основі цих моделей, комп'ютерним експериментом оцінено вплив величин різних фізичних, фізико-хімічних та хімічних параметрів на якісні зміни кінетики температури процесу і концентрації тугоплавкого реакційного компонента. Відпрацьовано методики та написано програми для розрахунку величин максимальних температур розігріву системи, частоти термодинамічних коливань та якісного характеру термодинаміки для пар значень параметрів моделі з різних діапазонів і побудовано відповідні поверхні одержаних за розрахунками результатів.

2. Показано, що у високотемпературних процесах синтезу інтерметалідів NiAl, TiAl, TiAl₂, TiAl₃, Ti₃Al домінуючу роль в теплообміні з зовнішнім середовищем, а також у швидкості досягнення системою теплової рівноваги відіграє процес переносу енергії за допомогою теплового випромінювання. Встановлено, що характер термодинамічної траєкторії визначається, головним чином, конкуренцією внутрішніх процесів, що відбуваються в системі. Показано, що в залежності від співвідношення швидкостей ендотермічного процесу розчинення тугоплавкого компонента та екзотермічної реакційної взаємодії і кристалізації в досліджуваних

нерівноважних реакційних системах можуть існувати різні за характером термодинамічні траєкторії. Серед їх великого різновиду можливі тепловий вибух та термодинамічні коливання різного роду (періодичні, аперіодичні та нелінійні коливання).

3. Підтверджено, за допомогою експериментальних досліджень екзотермічних реакцій в порошкових реагуючих системах Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti, Ni-Sn, Cu-Ti, Cu-Sn, колективна природа процесів взаємодії, ініційованих контактним плавленням. Встановлено два механізми синтезу інтерметалідів, один з яких – це саморозповсюджувальний рух фронту реакції, а другий – детонація, за якої відбувається одночасно екзотермічний спалах у всьому об'ємі зразка. Може спостерігатися хвильове поширення тепла, що підтверджено асинхронною зміною температури за довжиною зразків, починаючи від поверхні нагріву. Показано, що при відсутності масопереносу, у випадку руху рідини, термодинамічні траєкторії реакційної системи в різних об'ємах зразка мають свій індивідуальний характер.

4. Виявлено, що на початковій стадії спікання зразки усіх досліджених в даній роботі порошкових подвійних систем густиною понад 80 % дають значний ріст об'єму. Але з часом він сповільнюється і змінюється тенденцією до усадки, яка, як правило, з певного моменту часу припиняється. Це пов'язано з тим, що великі пори, які виникли при коагуляції численних менших, не зникають. Виникнення великих каверн пов'язано із реакційною кристалізацією інтерметалідів, що синтезуються. Показано, що введення певної кількості хімічно інертних домішок локалізує реакційні процеси в об'ємі пресовок і, таким чином, не дає змоги утвореним вакансіям збиратися у великі пори і каверни. Це подавляє ріст пресовок і приводить, з часом, до значної усадки. З'ясовано, що хоча усадка при спіканні залежить від якісного і кількісного складу порошкової системи, відносної густини сирих пресовок, температури і тривалості спікання, наявності різного роду домішок, але, в першу чергу, все визначається швидкістю, характером термодинамічної поведінки і тепловим ефектом реакційних процесів.

5. Розроблено за допомогою відпрацьованої технології реакційного спікання три жаростійкі дисперсно-зміцнені сплави на основі ніхромів Ni-20Cr з вмістом алюмінію до 6 % і оксиду ітрію (Y_2O_3) до 1,5%. Відпрацьовано режими прокатки з них товстих заготовок і тонких листів товщиною до 0,1 мм. Знайдено склади припоїв і відпрацьовано технологію терморекційної пайки для товстих заготовок розробленого сплаву складу $\text{Ni-20Cr-3Al-1,5Y}_2\text{O}_3$, з якого виготовлено макет кромки повітрязбірника гіперзвукового літака. Також відпрацьовано технологію терморекційної пайки тонкостінних листів зі сплаву складу $\text{Ni-20Cr-5,95Al-1,0Y}_2\text{O}_3$ та виготовлено з нього макет теплозахисної стільникової панелі багаторазових космічних апаратів, який успішно пройшов випробування в аеродинамічному потоці розігрітому до 1200°C , що відповідало піковим екстремальним умовам експлуатації.

6. Досліджено фізико-механічні і функціональні властивості розроблених дисперсно-зміцнених матеріалів. Виявлено, що ці сплави мають значну утомну міцність та жаростійкість. Усі властивості отриманих матеріалів забезпечують працездатність теплозахисних конструкцій багаторазових космічних систем при аеродинамічному нагріві до 1200°C .

Отримані теоретичні та експериментальні дослідження можуть бути використанні для створення основ термодинаміки реакційних процесів, ініційованих контактним плавленням, в порошкових реагуючих системах. Це дозволить вирішити проблему керування технологією реакційного спікання та одержання нового покоління металевих матеріалів з покращеними властивостями для роботи в екстремальних умовах експлуатації сучасної та перспективної авіакосмічної техніки багаторазового використання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: Пер. с англ. Ю.А. Данилова и В.В. Белого / И. Пригожин И., Д. Кондепуди. - М.:Мир, 2002. - 461 с.
2. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков / В.В. Скороход, С.М. Солонин. - М.:Металлургия,1984. - 159 с.
3. Гленсдорф П. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. - М.:Мир, 1973 - 432 с.
4. Итин В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко. - Томск: Изд. ТГУ,1989.- 214 с.
5. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская // - Докл. АН СССР,1980. –Т.255, №1. - С.120-124.
6. Итин В.И. Исследование спекания металлокерамического сплава Cu-Al / В.И. Итин, А.П. Савицкий, К.В. Савицкий и др. // Изв. вузов. Физика,1965. - №2. - С 139-144.
7. Савицкий А.П. Деформация порошковых тел алюминий – медь при жидкофазном спекании / А.П. Савицкий, Г.Н. Романов, Л.С. Марцунова // Порошковая металлургия. - 1985. - №8. - С.38-43.
8. Зозуля В.Д. Особенности консолидации экзотермических смесей из металлических порошков, взаимодействующих в режиме горения // Порошковая металлургия. - 1997.- №7/8.- С.22-27.
9. Лаврентьев М.М. О регистрации реакции вещества на внешний необратимый процесс / М.М. Лаврентьев, И.А. Еганова, М.К. Луцет и др. // Докл. АН СССР. – 1991. - Т.317, №3. - С.635-639.
10. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Новые проблемы. / Под ред. Ю.М. Колотуркина. - М.: Химия,1983. С.5-45.

11. Кришеник П.М. Нестационарные режимы превращения многослойных гетерогенных систем / П.М. Кришеник, А.Г. Мержанов, К.Г. Шкадинский // ФГВ, - 2002, №3. - С.70-79.
12. Савицкий К.В. Исследование спекания металлокерамического сплава Ni-Al / К.В. Савицкий, Ю.И. Козлов, В.И. Итин и др. // Изв. вузов. Физика. - 1967. - №11. - С.139-141.
13. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. - М.: Высшая школа, 1978. - 367 с.
14. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. - М.: Мир, 1976. - 400 с.
15. Мержанов А.Г. Новые модели горения второго рода // ДАН СССР, 1977. - Т.223, №6. - С.1130-1133.
16. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. - Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1991. - 184 с.
17. Merzhanov A.G. Physics of reaction waves / A.G. Merzhanov, E.N. Rumanov // Reviews of Modern Physics, 1999 - Vol.71, №4 - P.1173-1211.
18. Третьяков Ю.Д. Проблемы и перспективы развития материалов // ЖВХО, 1991. - Т.36, № 6 - С. 644-652.
19. Мержанов А.Г. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых средах (на примере горения системы $5\text{Ti}+3\text{Si}$) / А.Г. Мержанов, А.С. Мухасьян, А.С. Рогачев и др. // ФГВ. - 1996. - Т.32, №6. - С68-81.
20. Шкадинский К.Г. Об анизотропии характеристик продуктов за фронтом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / К.Г. Шкадинский, А.Н. Фирсов // ФГВ, 1996. - Т.32, №6. - С.82-89.
21. Сеплярский Б.С. Нестационарная теория зажигания конденсированных веществ накалиной поверхностью // Докл. АН СССР, 1988. - Т.300, №1. - С. 96-99.
22. Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов / А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов // Успехи химии, 2004. - Т.73, № 2. - С. 157-170.

23. Солнцев В.П. Проблемы физического описания процесса СВС на пути создания управляемой технологии спекания функционально-градиентных композитов / В.П. Солнцев, М.А. Корбутяк, В.В. Картузов // *Nowe kierunki technologii i badan materialowych*, Warszawa, ATOS, 1999. – С.379

24. Kartuzov V.V. Problems of Non-Linear Interaction on Way of Making a Controlled Technology to Obtain Functionally Graded Materials by SHS Method / V.P. Solntsev, M.O. Korbutyk// *Proc. International Conf. "9th Cimtec-World Ceramics Congress, Ceramics: Getting into the 2000's – Part C*, P.Vincenzini (Editor) © Techna Srl, 1999.- P. 329-335.

25. Солнцев В.П. Особенности формирования износостойких и жаростойких слоисто-градиентных композиций в условиях СВС / В.П. Солнцев, В.А. Маслюк, А.П. Ляпунов, Т.А. Солнцева, В.В. Ковыляев // *Nowe kierunki technologii i badan materialowych* / Под ред. J. Ranachowski, J.Raabe, W.Petrovski. - Warszawa: ATOS, 1999. - P 325-328.

26. Картузов В.В. Закономерности зажигания и горения экзотермических реакций синтеза неорганических соединений в условиях контактного плавления компонентов / В.В. Картузов, В.П. Солнцев, В.В. Скороход, К.Е. Ротмистровский, Т.А. Солнцева // *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении*. Серия «Моделирование в материаловедении». – Киев: Труды Института Проблем материаловедения им. И.Н. «Францевича НАН Украины, - 2001. - Выпуск 5. - С.72-79.

27. Солнцев В.П. Развитие физико-химических представлений о природе СВС на основе синергетического подхода / В.П. Солнцев, В.В. Картузов, В.В. Скороход, К.Е. Ротмистровский. / *Прикладная синергетика, фракталы и компьютерное моделирование структур* - Томск: ТГУ, 2002. - С. 163-168.

28. Солнцев В.П. Механизм и модель возникновения тепловой структуры в реакционной жидкости при перитектическом плавлении / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, В.Л. Баранов, Т.А. Солнцева // *Труды Института*

Проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Серия Моделирование в материаловедении, Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. - Киев. - 2009, выпуск 11, с.107- 110.

29. Солнцев В.П. Модель возникновения организованной структуры в реакционном процессе, инициированном перитектическим плавлением / В.П.Солнцев, В.В.Скороход, В.Л. Баранов // Доп. НАНУ- 2009 - №12 - С. 99-103.

30. Солнцев В.П. О механизме спонтанного возникновения пространственно-временной организованной структуры в порошковых реагирующих системах при контактном плавлении компонентов / В.П. Солнцев, В.В.Скороход, В.Л. Баранов, Т.А. Солнцева // Доп. НАНУ- 2010 - №3 - С.- 105-111.

31. Солнцев В.П. Термокинетическая модель и механизм реакционного взаимодействия, инициированного перитектическим плавлением / В.П. Солнцев, В.В.Скороход // Доп. НАНУ- 2009 - №11 - С. 91-97.

32. Корнилов И.И. Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение. - М.:Наука, 1975. - 310 с.

33. Turing A.M. The Chemical Basis of Morphogenesis // Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. B. - 1952. - V. 237. - P.37-43

34. Марри Дж. Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. Лекции о моделях: Пер. с англ. - М.:Мир,1983. - 397 с.

35. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин. - М.:Мир, 1979.-512 с.

36. Хакен Г. Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. - М.:Мир, 1985.- 423 с.

37. Пригожин И. Порядок из хаоса: Новый диалог человека с природой / И. Пригожин, И. Стенгерс; пер. с англ.- М.:Прогресс,1986. - 432 с.

38. Сильман Г.И. Термодинамика и термокинетика структурообразования в чугунах и сталях. М.: Машиностроение, 2007. – с.302

39. Солнцев В.П. Применение лучистой энергии для спекания функционально-градиентных материалов на основе порошковых реагирующих систем / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, В.Г. Боровик, Г.А. Фролов, А.П. Рубан // Труды 2-й Международной научной конференции Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы, Часть III, Москва, 2003 - С.52.

40. Солнцев В.П. Процессы нелинейного взаимодействия и динамика топохимических реакций при высокотемпературном окислении пористых металлов / В.П.Солнцев, В.В. Скороход, Г.А. Фролов, В.Г. Боровик, Т.А. Солнцева // Труды Межд. междисциплинарного симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика» (ФиПС-03).-Москва: Изд-во МГОУ, 2003.- С. 40-43.

41. Скороход В.В. О динамике топохимических реакций при нагреве пористых материалов / В.В. Скороход, В.П. Солнцев, В.Г.Боровик, Г.А. Фролов, Т.А. Солнцева // Межд. конфер. «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике». Тез. докл. под ред. Академика НАНУ В.В.Скорохода. 8-12 сентября 2003 г., Киев, С. 93-94.

42. Солнцев В.П. Динамика температурных полей в топохимических порошковых реагирующих системах / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, В.Г. Боровик, Г.А. Фролов, А.П. Рубан // Труды V Минский международного форума по тепло- и массообмену. - Минск: НАН Беларуси, 2004.- Т.1. - С. 334-336.

43. Скороход В.В. Металлические материалы с элементами самоорганизации для работы в экстремальных условиях / В.В. Скороход, В.П. Солнцев, Г.А. Фролов, В.Г. Боровик, В.Г. Тихий, Р.В. Михайловская, А.Д Костенко. Тез.докл. Межд. конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы»/ Под ред. акад. НАН Украины В.В. Скорохода. Киев, 2005.С. 294-295.

44. Скороход В.В. Нелинейная динамика процессов окисления неорганических материалов / В.В. Скороход, В.П. Солнцев, Г.А. Фролов, В.Г. Боровик // Тез.докл. Межд. конф. «Современное материаловедение:

достижения и проблемы»/ Под ред. акад. НАН Украины В.В. Скорохода. Киев, 2005.С. 357-358.

45. Солнцев В.П. Самоорганизация при термическом инициировании топохимических реакций разложения в порошковых прессовках селенидов переходных металлов / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева, В.Г. Боровик, Г.А. Фролов // Труды Международной конференции «HighMatTech».-Киев: ИПМ НАН Украины, 2007- С. 191.

46. Солнцев В.П. Нелинейная динамика реакционных процессов при одностороннем нагреве порошковых гетерогенных систем различной физико-химической природы / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Г.А. Фролов, В.Г. Боровик, Т.А. Солнцева // Современные проблемы физического материаловедения, Киев: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.17, 2008. - С. 78-82.

47. Солнцев В.П. Модель колебательного реакционного процесса в неравновесной трехкомпонентной системе V-Nb-Se / В.П. Солнцев, В.Г. Филин // Письма в ЖТФ, 1986, т.12, №15.- С. 902-905.

48. Дорофеев Б.Ю. Условия возникновения стационарных состояний при получении порошковых самосмазывающихся материалов на основе неравновесных систем: d-переходный металл – диселенид / Б.Ю. Дорофеев, В.П. Солнцев, М.Б. Штерн и др. - Москва: Научн. труды НПО ВНИИПП, 1988. - Т 3. - С.143-151.

49. Солнцев В.П. Математическое моделирование сильно неравновесных топохимических реакций в порошковых системах / В.П. Солнцев, В.В.Скороход, В.Л. Баранов, Г.А. Фролов, Т.А. Солнцева // Порошковая металлургия. - 2001. - №5/6. - С. 1 - 7.

50. Солнцев В.П. Термохимическая кинетика гетерогенных процессов в порошковых реагирующих системах различной физико-химической природы / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева // Современные проблемы

химической и радиационной физики – Москва, Черногловка: ОИХФ РАН, 2009 - с.83-86.

51. Солнцев В.П. Тепломассообмен в микроскопических зонах порошковых реагирующих систем / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Г.А. Фролов // Тр. VI Минского международного форума по тепло- и массообмену.- Минск: Институт тепло - и массообмена А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2008.- С.377-379.

52. Скороход В.В. Формирование основ термохимической кинетики гетерогенных процессов в порошковых реагирующих системах / В.В. Скороход, В.П. Солнцев // Порошковая металлургия, 2009.- №7/8.- С. 48 - 58.

53. Солнцев В.П. Теоретические и экспериментальные предпосылки наблюдения элементов самоорганизации в технологии реагирующих порошковых систем / В.П. Солнцев, В.В. Скороход // Порошковая металлургия, 2012.- №11/12.- С. 5 - 17.

54. Солнцев В.П. Возникновение и суперпозиция концентрационных и тепловых волн при экзотермических реакциях в порошковых системах / В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Порошковая металлургия, 2014.- №5/6.- С. 24 - 31.

55. Радомысельский И.Д. Объемные изменения при спекании брикетов ванадия с диселенидами ниобия и молибдена / И.Д. Радомысельский, В.П. Солнцев, О.В. Евтушенко и др. // Порошковая металлургия, №9. - 1983.- С. 13-17.

56. Солнцев В.П. Физико-химические принципы выбора источника постоянной возбудимости при создании порошковых материалов с элементами самоорганизации / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева // Современные проблемы физического материаловедения. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов». - Киев: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. - 2010. - Вып.19. - С. 112-121.

57. Солнцев В.П. Особенности взаимодействия титана с диселенидами Переходных металлов IVA группы в области их термодинамической

неустойчивости / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева // Современные проблемы физического материаловедения Киев: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.20, 2011. - С. 65-72.

58. Солнцев В.П. Развитие работ в области создания износостойких материалов конструкционного назначения для космической техники // Порошковая металлургия. - 2014. - №3/4. - С. 30 - 38.

59. Солнцев В.П. Коллективные процессы при реакционном спекании с участием жидкой фазы / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева // Порошковая металлургия 2010.- №3/4.- С. 22 - 29.

60. Патент № 91891 Україна. Багатошарова теплозахисна система багаторазового космічного апарату / О.М. Потапов, В.Г. Тихий, І.А. Гусарова та інші // Бюлетень винаходів. - 2014. - № 14.

61. Патент № 108096 Україна. Спосіб одержання жаростійкого сплаву на основі ніхрому / В.В. Скороход, В.П. Солнцев, Г.А. Фролов, Т.А. Солнцева та інші // Бюлетень винаходів. - 2015. - № 6.

62. Гессингер Г. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов. Х./Пер. с англ.—Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1988, 320 с.

63. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. Справочник. – М.: Машиностроение. – 1979. – 132 с.

64. Pearson W.B. Hand-book of lattice spacing and structures of metals and alloys. New York: Pergamon. – 1967. – Vol.2 – 1146 p.

65 Солнцев В.П. Термокинетика начальной стадии контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.22. – Киев. – 2013. – С. 181-185.

66 Брановицька С.В. Обчислювальна математика в хімії та хімічній технології [Текст] : підручник / С.В. Брановицька, Р.Б. Медведєв, Ю.А. Фіалков. – Київ : Політехніка НТУУ «КПІ», 2004. – 218 с.

67 Солнцев В.П. Моделирование термокинетических процессов инициированных контактным плавлением и растворением твердого компонента в жидком расплаве в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / В.П. Солнцев, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Матеріали Другої Міжнародної науково-технічної конференції «Обчислювальний інтелект (ОІ-2013)». – Черкаси. – 2013. – С. 424-425.

68 Солнцев В.П. К моделированию процессов контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / В.П. Солнцев, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ. – 2014. – С. 219.

69 Солнцев В.П. Исследование термокинетики синтеза интерметаллидов на основе методов вычислительного эксперимента [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014. – Киев. – 2014. – С. 172-177.

70 **Петраш К.Н.** Компьютерное моделирование особенностей протекания процессов контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / К.Н. Петраш, В.П. Солнцев // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції “ Обчислювальний інтелект”. – Черкаси. – 2015. – С. 322-323.

71 **Петраш К.Н.** Компьютерное моделирование термокинетического поведения реакционной системы в случае нелинейной аппроксимирующей функции в зависимости от растворения тугоплавкого компонента в расплаве [Текст] / К.Н. Петраш, В.П. Солнцев // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та

сучасні технології», тези доповідей, Т.1. – Дніпропетровськ. – 2015. – С. 99-100.

72 Солнцев В.П. Коллективные механизмы и влияние температуры инициирования и внешней среды при СВС на термокинетическое поведение реакционной системы [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.23 Киев. – 2014. – С. 155-159.

73 Солнцев В.П. О синергетическом механизме теплового взрыва при синтезе интерметаллидов [Текст] / В.П. Солнцев, А.М. Шахновский, **К.Н. Петраш**, В.В. Скороход // Труды XXVII международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях». – Саратов. – 2014. – С. 31-32.

74 **Петраш К.Н.** Термокинетика процессов взаимодействия в системе титан-алюминий вблизи температур скрытого максимума [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, В.В. Скороход // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, вып.17. – Киев. – 2015. – С. 96-102.

75 Солнцев В.П. Теоретические и экспериментальные исследования термокинетики синтеза интерметаллидов [Текст] / В.П. Солнцев, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева, В.В. Скороход // Матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра». – Київ. – 2016. – С. 926-932.

76 **Петраш К.Н.** Теоретическое исследование влияния величины константы скорости реакции образования интерметаллидов на термокинетическое поведение реакционной порошковой системы Ti-Al [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института проблем

материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.25. – Киев. – 2016. – С. 98-104.

77 **Петраш К.Н.** Анализ возможных вариантов развития термокинетики процессов взаимодействия в системе титан алюминий при динамическом изменении концентрации растворителя [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, 2016.- вып. 18. – Киев. – 2016. – С. 17-22.

78 **Петраш К.Н.** Синергетическая модель синтеза интерметаллидов и влияние характера переноса тепла на термокинетическую траекторию процесса [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Матеріали XI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». – Київ. – 2018. – С. 259-261.

79 **Петраш К.Н.** Моделирование термокинетики синтеза интерметаллидов в реакционной системе Ti-Al при переносе тепла за счет теплопроводности и излучения [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, - вып. 19. – Киев. – 2017. – С. 111-119.

80 **Петраш К.М.** Прикладні застосування інтелектуальних обчислень у вивченні реакційних процесів синтезу інтерметалідів в рамках синергетичного підходу [Текст] / **К.М. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.О. Солнцева // Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції «Обчислювальний інтелект». – Ужгород. – 2019. – С. 263-264.

81 **Петраш К.Н.** Роль переноса тепла излучением в высокотемпературных реакционных процессах синтеза интерметаллида NiAl

[Текст] / **К.Н. Петраш**, В.В. Скороход, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Порошковая металлургия №7/8. – Киев. – 2017. – С. 39-46.

82 **Петраш К.Н.** Влияние характера переноса тепла на термокинетические траектории процес сов синтеза интерметаллидов NiAl_3 и Ni_3Al [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, - вып. 20. – Киев. – 2018. – С. 110-114.

83 Zhang Chuan-Hui. Chen's lattice inversion embedded-atom method for Ni-Al alloy / Zhang Chuan-Hui, Huang Shuo, Shen Jiang, Chen Nan-Xian// Chin. Phys. B Vol. 21, No. 11 (2012), Beijing, 2012. P. 113401-1 – 113401-7.

84 Гегузин Я.Е. Физика спекания; 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Наука, 1984.-312 с.

85 Скороход В.В. Реологические основы теории спекания.-Киев: Наукова думка, 1972.- 149с.

86 Найдич Ю.В. Изучение роли капиллярных явлений в процессе уплотнения при спекании в присутствии жидкой фазы/ Ю.В. Найдич, И.А. Лавриненко, В.Н. Еременко // Порошковая металлургия.-1964.-№1.С.5-11.

87 Селищев П.А. Самоорганизация в радиационной физике: Монография. - Киев: ООО Видавництво «Аспект-Полиграф», 2004. - 240 с.

88 Андриевский Р.А. Фазы внедрения / Р.А. Андриевский, Я.С. Уманский. - М.: Наука, 1977. - 240 с.

89 Солнцев В.П. Термокинетика реакционных процессов, инициированных контактным плавлением в порошковых металлических смесях на основе никеля с алюминием [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева // Сборник научных трудов «Адгезия расплавов и пайка материалов», вып.47. – Киев. – 2014. – С. 25-34.

90 Солнцев В.П. Термокинетика реакционных процессов, инициированных контактным плавлением в порошковых металлических смесях на основе меди с титаном при наличии несмачиваемой добавки

[Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш** // Матеріали V міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах». – Київ. – 2015. – С. 73-76.

91 Солнцев В.П. Особенности реакционного спекания композиций, содержащих тугоплавкий инертный компонент [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева // Тр. IV Межд. конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». – Киев. – 2014. – С. 38.

92 Патент на корисну модель № 115259 Україна, МПК C22C 19/05. Спосіб одержання жаростійкого сплаву / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.О. Солнцева, **К.М. Петраш**, Г.О. Фролов, І.О. Гусарова, О.М. Потапов, Ю.М. Литвиненко, заявник і патентовласник Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України - № u201610602; заявлено 20.10.2016; опубл. 10.04.2017, Бюл.№ 7.

93 Солнцев В.П. Особенности неравновесных процессов при реакционном спекании и их значение в повышении пластичности и других свойств порошковых материалов [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева, **К.Н. Петраш** // Межд. Науч. чтения им. чл.-корр. РАН И.А.Одинга «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва. – 2014. – С. 273-274.

94 Солнцев В.П. Получение дисперсноупрочненных нихромов и особенности их термомеханической обработки [Текст] / В. П. Солнцев, В.А. Назаренко, **К.Н. Петраш**, Г.А. Фролов, Т.А. Солнцева, В.С. Воропаев, А.Д. Костенко, И.А. Гусарова, А.М. Потапов // Материалы 6-й международной конференции «Космические технологии: настоящее и будущее». – Днепр. – 2017. – С. 78.

95 Solntsev V. Development of rolling modes for samples made from nichrome powder alloy and their testing at operating temperatures [Текст] / V.Solntsev, G.Frolov, L.Kravchuk, V.Nazarenko, I.Bilan, **K.Petrash**, I.Husarova, F.Potapov // International scientific journal “Machines. Technologies material”. – Sofia. – 2017. – p. 254-257.

96 Солнцев В.П. Разработка жаропрочного сплава на основе ниобия для тепловой защиты изделий ракетно-космической техники [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Г.А. Фролов, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева, А.М. Потапов, И.А. Гусарова // Вестник двигателестроения, № 2. – Запорожье. – 2016. – С. 198-205.

97 Solntsev V.P. Current trends in creating a new generation of heat-resistant metal powder materials for thermal protection of reusable space [Текст] / V.P. Solntsev; V.V. Skorokhod; G.A. Frolov; **K.N. Petrash**, T.A. Solntseva; A.M. Potapov; I.A. Gusarova // Advanced composite materials: production, testing, applications | EMRS. – Warsaw. – 2016. – p. 47.

98 Husarova I. Dispersion reinforced alloys for operation under extreme conditions of high temperature plasma [Текст] / I. Husarova, V. Solntsev, A. Potapov, T. Solntseva, **K. Petrash**, G. Frolov // JRC conference and workshop reports “Materials resistant to extreme conditions for future energy systems”. – Kyiv. – 2017. – p. 60.

99 Гусарова І.О. Металеві матеріали для екстремальний умов експлуатації жаростійких конструкцій багаторазових літальних апаратів [Текст] / І.О.Гусарова, О.М.Потапов, В.П.Солнцев, Г.О.Фролов, **К.М. Петраш**, Т.А.Манько // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», випуск № 58.–Луцьк. – 2017. –С.104-111.

100. Солнцев В.П. Особенности термомеханической обработки дисперсноупрочненных нихромов и их свойства [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, В.А. Назаренко, **К.Н. Петраш**, Н.П. Бродниковский, Ю.Ф. Луговской, Т.А. Солнцева // Международные Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва. – 2016. – С. 119.

101 Солнцев В.П. Разработка дисперсно-упрочненного порошкового сплава на основе нихрома и технологии изготовления из него макета металлической теплозащитной конструкции [Текст] / В.П. Солнцев, И.А. Гусарова, Г.А. Фролов, Т.А. Солнцева, **К.Н. Петраш**, В.А. Назаренко, А.М.

Потапов, А.Ф. Саленко, И.И. Деревянко, Т.А. Манько // Порошковая металлургия, №11/12. – Київ. – 2018. – С. 23-32.

102 Гусарова И.А. Разработка порошкового сплава на основе нихрома и технологии изготовления жаростойких конструкций возвращаемых аэрокосмических аппаратов [Текст] / И.А. Гусарова, А.М. Потапов, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева, **К.Н. Петраш**, В.А. Назаренко, Г.А. Фролов, Т.А. Манько // Вестник Двигателестроения. – Запорожье. – 2017. – С. 158-163.

103. Solntsev V.P. Dispersion Strengthened by the Yttrium Nanoxide Nickel Alloys, Technology Features and Properties [Текст] / V.P Solntsev., V.A. Nazarenko, T.O. Solntseva, **К.М. Petrash**, Y.F. Lugovskoi, M.P. Brodnikovskiy, M.V. Minakov // Матеріали конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики». – Київ. – 2019. – с. 90.

104. **Petrash K.** Modern trends in the development of heat resistant nickel alloys and technologies of manufacturing of heat-protective structures for shuttlecrafts [Текст] / **К. Petrash**, V. Solntsev, M. Shtern, T. Solntseva, V. Nazarenko, M. Brodnikovskyy, Y. Lugovskoi // 7th International conference “Space technologies: present and future”. – Dnipro. – 2019. – p. 168.

ДОДАТКИ

Програмний код на мові Microsoft Visual Basic**Private Sub Form_Load()**

On Error GoTo mitka

Option_auto.Value = True

Check_exp.Enabled = False

Picture3.Visible = True

Picture4.Visible = False

Option_T = True

e1 = True

Option_TiAl3.Value = True

HScroll1.Value = 100

HScroll1.Max = 10000

HScroll1.Min = 1

HScroll1.LargeChange = 5

HScroll1.SmallChange = 1

HScroll2.Value = 100

HScroll2.Max = 10000

HScroll2.Min = 1

HScroll2.LargeChange = 5

HScroll2.SmallChange = 1

HScroll3.Value = 660

HScroll3.Max = 10000

HScroll3.Min = 1

HScroll3.LargeChange = 5

HScroll3.SmallChange = 1

HScroll4.Value = 800

HScroll4.Max = 1340

HScroll4.Min = 660

HScroll4.LargeChange = 5

HScroll4.SmallChange = 1

HScroll5.Value = 5

HScroll5.Max = 100

HScroll5.Min = 1

HScroll5.LargeChange = 5

HScroll5.SmallChange = 1

HScroll6.Value = 0

HScroll6.Max = 10000

HScroll6.Min = 0

HScroll6.LargeChange = 10

HScroll6.SmallChange = 1

HScroll7.Value = 0

HScroll7.Max = 10000

HScroll7.Min = 1

HScroll7.LargeChange = 10

HScroll7.SmallChange = 1

HScroll7.Enabled = False

HScroll8.Value = 0

HScroll8.Max = 10000

HScroll8.Min = 0

HScroll8.LargeChange = 100

HScroll8.SmallChange = 1

VScroll2.Value = 0

VScroll2.Max = 500

VScroll2.Min = -500

VScroll2.LargeChange = 5

VScroll2.SmallChange = 1

Exit Sub

mitka:

MsgBox "Виникла помилка, що не

передбачена у даній дипломній роботі." &

"Перевірте коректність введених даних" &

помылка

End Sub

Private Sub Rozrahnok()

'Введення значень параметрів моделі

ll = Val(Text15.Text)

hs = 15491.16

If Option_TiAl.Value = True Then

hr = 75312

ElseIf Option_Ti3Al.Value = True Then

hr = 100500

Else

hr = 145990

End If

Ct = 29.308

R = 8.31

If Option_auto.Value = True Then

krok = 0.001

ElseIf Option_10.Value = True Then

krok = 0.01

ElseIf Option_50.Value = True Then

krok = 0.05

End If

X(0) = 0

k11 = HScroll1.Value * 0.01

Text1.Text = k11

k22 = HScroll2.Value * 0.01

Text2.Text = k22

E = HScroll8.Value

E = E * 100

Text12.Text = E

TTa = HScroll3.Value + 273.15

Text3.Text = TTa - 273.15

TT(0) = HScroll4.Value + 273.15

Text4.Text = TT(0) - 273.15

taim = HScroll5.Value

Text5.Text = taim

If e1 = True Then

k3 = HScroll6.Value

Else

k3 = HScroll6.Value * 0.01

End If

Text6.Text = k3

HScroll7.Max = Int(taim_e(stroka)) - taim

Text7.Text = HScroll7.Value

Text8.Text = HScroll7.Value + taim

Text9.Text = VScroll2.Value

Max = -10000000000

Min = 10000000000

maxx = -10000000000

minx = 10000000000

For i = 1 To taim / krok

If TT(i - 1) < 660 And Check2.Value = 1 Then

a = 0

X(i - 1) = 0

ElseIf TT(i - 1) > 1340 And Check2.Value =

1 Then

a = 1

Else

az = 99944.758 - 44426.468 * Log(TT(i - 1) - 273.15) + 6588.649 * Log(TT(i - 1) - 273.15) ^ 2 - 325.68375 * Log(TT(i - 1) - 273.15) ^ 3

a = (100 - az) / 100

End If

If Check_izl.Value = 1 Then

izl = 5.67 * 10 ^ (-8) * TT(i - 1) ^ 4

izl2 = 5.67 * 10 ^ (-8) * TTa ^ 4

ElseIf Check_izl.Value = 0 Then

izl = 0

```

    izl2 = 0
End If

If Option_TiAl3.Value = True Or
  (Option_sol.Value = False And Option_TiAl =
  False And Option_TiAl2.Value = False And
  Option_TiAl3.Value = False) Then
    X(i) = X(i - 1) + krok * (k11 * (a - X(i - 1))
    - k22 * X(i - 1) * (2.71 ^ (-E / (R * TT(i - 1)))) *
    (1 - X(i - 1)) ^ 3 - k3 * X(i - 1) / TT(i - 1))
    TT(i) = TT(i - 1) + krok * (-k11 * (a - X(i -
    1)) * hs + k22 * X(i - 1) * (2.71 ^ (-E / (R * TT(i
    - 1)))) * (1 - X(i - 1)) ^ 3 * hr - g - ll * (TT(i - 1)
    - TTa) + k3 * X(i - 1) * hs / TT(i - 1) - izl + izl2)
    / Ct
ElseIf Option_sol.Value = True Then
    X(i) = X(i - 1) + krok * (k11 * (a - X(i - 1))
    - k22 * X(i - 1) * (2.71 ^ (-E / (R * TT(i - 1)))) -
    k3 * X(i - 1) / TT(i - 1))
    TT(i) = TT(i - 1) + krok * (-k11 * (a - X(i -
    1)) * hs + k22 * X(i - 1) * (2.71 ^ (-E / (R * TT(i
    - 1)))) * hr - g - ll * (TT(i - 1) - TTa) + k3 * X(i -
    1) * hs / TT(i - 1) - izl + izl2) / Ct
ElseIf Option_TiAl.Value = True Then
    X(i) = X(i - 1) + krok * (k11 * (a - X(i - 1))
    - k22 * X(i - 1) * (2.71 ^ (-E / (R * TT(i - 1)))) *
    (1 - X(i - 1)) - k3 * X(i - 1) / TT(i - 1))
    TT(i) = TT(i - 1) + krok * (-k11 * (a - X(i -
    1)) * hs + k22 * X(i - 1) * (2.71 ^ (-E / (R * TT(i
    - 1)))) * (1 - X(i - 1)) * hr - g - ll * (TT(i - 1) -
    TTa) + k3 * X(i - 1) * hs / TT(i - 1) - izl + izl2) /
    Ct
ElseIf Option_TiAl2.Value = True Then
    X(i) = X(i - 1) + krok * (k11 * (a - X(i - 1))
    - k22 * X(i - 1) * (2.71 ^ (-E / (R * TT(i - 1)))) *
    (1 - X(i - 1)) ^ 2 - k3 * X(i - 1) / TT(i - 1))
    TT(i) = TT(i - 1) + krok * (-k11 * (a - X(i -
    1)) * hs + k22 * X(i - 1) * (2.71 ^ (-E / (R * TT(i

```

```

- 1)))) * (1 - X(i - 1)) ^ 2 * hr - g - ll * (TT(i - 1)
- TTa) + k3 * X(i - 1) * hs / TT(i - 1) - izl + izl2)
/ Ct
ElseIf Option_Ti3Al.Value = True Then
    X(i) = X(i - 1) + krok * (k11 * (a - X(i - 1))
    - k22 * X(i - 1) ^ 3 * (2.71 ^ (-E / (R * TT(i -
    1)))) * (1 - X(i - 1)) - k3 * X(i - 1) / TT(i - 1))
    TT(i) = TT(i - 1) + krok * (-k11 * (a - X(i -
    1)) * hs + k22 * X(i - 1) ^ 3 * (2.71 ^ (-E / (R *
    TT(i - 1)))) * (1 - X(i - 1)) * hr - g - ll * (TT(i -
    1) - TTa) + k3 * X(i - 1) * hs / TT(i - 1) - izl +
    izl2) / Ct
End If

If Max < TT(i) Then
    Max = TT(i)
End If

If Min > TT(i) Then
    Min = TT(i)
End If

If maxx < X(i) Then
    maxx = X(i)
End If

If minx > X(i) Then
    minx = X(i)
End If

Next i

If Check_X.Value = 1 And maxx >= 1 Then
    maxx1 = -10000000000
    minx1 = 10000000000
    For i = 1 To taim / krok
        X(i) = X(i) / (maxx - minx)
        If maxx1 < X(i) Then
            maxx1 = X(i)
        End If
        If minx > X(i) Then

```

```

        minx1 = X(i)
    End If
Next i
maxx = maxx1
minx = minx1
End If

If Check_t.Value = 1 And (Max > 3000 Or Min
< 660) Then
    maxT1 = -10000000000
    minT1 = 10000000000
    For i = 1 To taim / krok
        TT(i) = TT(i) / (maxx - minx)
        If maxx1 < X(i) Then
            maxx1 = X(i)
        End If
        If minx > X(i) Then
            minx1 = X(i)
        End If
    Next i
    maxx = maxx1
    minx = minx1
End If

Text13.Text = g

'Організація даних для побудови
експериментальних і теоретичних кривих на
одному графіку
Max = Max - 273.15
Min = Min - 273.15
For i = 1 To taim / krok
    TT(i) = TT(i) - 273.15
Next i

If Check_exp.Value = 1 Then
    Call Graph_Exp
    i = 0

```

```

j = 0
Do
    i = i + 1
    If taim_e(i) >= Val(Text7.Text) Then
        j = j + 1
        taim_graph(j) = taim_e(i)
        T1_graph(j) = T1_e(i)
        T2_graph(j) = T2_e(i)
        T3_graph(j) = T3_e(i)
        Picture1.Circle (taim_e(i), T1_e(i) +
VScroll2.Value), 3, vbRed
        Picture1.Circle (taim_e(i), T2_e(i) +
VScroll2.Value), 3, vbRed
        Picture1.Circle (taim_e(i), T3_e(i) +
VScroll2.Value), 3, vbRed
    End If
Loop Until taim_e(i) >= Val(Text8.Text)

For i = 1 To j
    T1_graph(i) = T1_graph(i) + Val(Text9.Text)
    T2_graph(i) = T2_graph(i) + Val(Text9.Text)
    T3_graph(i) = T3_graph(i) + Val(Text9.Text)
    If Max < T1_graph(i) Then
        Max = T1_graph(i)
    End If
    If Max < T2_graph(i) Then
        Max = T2_graph(i)
    End If
    If Max < T3_graph(i) Then
        Max = T3_graph(i)
    End If

    If Min > T1_graph(i) Then
        Min = T1_graph(i)
    End If
    If Min > T2_graph(i) Then
        Min = T2_graph(i)
    End If
End If

```

```

    If Min > T3_graph(i) Then
        Min = T3_graph(i)
    End If
Next i
End If

Picture3.Cls
Picture3.Scale (-taim / 10, Max + (Max - Min) /
20)-(taim + taim / 10, Min - (Max - Min) / 10)

'задання довжини та підписів осі абсцис
Picture3.Line (0, Min)-(taim + taim / 15, Min),
blue
For podilka = 0 To taim * 1.4 Step taim / 5
    Picture3.PSet (Int(podilka), Min - (Max - Min)
/ 50)
    'Picture3.Print Int(podilka)
    If Check_exp.Value = 1 Then
        Picture3.Print Int(podilka) + Val(Text7.Text)
    Else
        Picture3.Print Int(podilka)
    End If
Next podilka
Picture3.PSet (taim + taim / 20, Min - (Max -
Min) * 0.05)
Picture3.Print "t, c"

'задання довжини та підписів осі ординат
Picture3.Line (0, Min)-(0, Max + (Max - Min) /
20)
For podilka = Min To Max Step (Max - Min) *
0.1
    Picture3.PSet (-taim / 10, podilka)
    Picture3.Print Round(podilka, 0)
Next podilka
Picture3.PSet (-taim / 12, Max + (Max - Min) *
0.04)
Picture3.Print "T, 0C"

```

```

'побудова графіка
If Check_exp.Value = 1 Then
    For i = 1 To Int(taim / krok)
        Picture3.PSet (krok * i, TT(i)), vbRed
    Next i
    i = 0
    n = 0
    sum_skv2 = 0
    Do
        i = i + 1
        Picture3.PSet (taim_graph(i) -
taim_graph(1), T1_graph(i)), vbBlack
        Picture3.PSet (taim_graph(i) -
taim_graph(1), T2_graph(i)), vbBlue
        skv2 = ((T2_graph(i) - TT((taim_graph(i) -
taim_graph(1)) / krok))) ^ 2
        n = n + 1
        sum_skv2 = sum_skv2 + skv2
        Picture3.PSet (taim_graph(i) -
taim_graph(1), T3_graph(i)), vbGreen
        Loop Until (taim_graph(i) - taim_graph(1))
>= (taim - 0.1)
    Else
        For i = 1 To Int(taim / krok)
            Picture3.PSet (krok * i, TT(i)), vbRed
        Next i
    End If

    If Check_exp.Value = 1 Then
        Text10.Text = Round((((sum_skv2 / n) ^ (1 /
2)) / (Max - Min) * 100), 2)
        Text11.Text = n
    End If

    'Побудова графіку концентрації
    Picture4.Cls

```

```
Picture4.Scale (-taim / 5, maxx + (maxx - minx) / 20)-(taim + taim / 10, minx - (maxx - minx) / 10)
```

'задання довжини та підписів осі абсцис

```
Picture4.Line (0, minx)-(taim + taim / 15, minx), blue
```

```
For podilka = 0 To taim * 1.4 Step taim / 5
```

```
Picture4.PSet (Int(podilka), minx - (maxx - minx) / 50)
```

```
Picture4.Print Int(podilka)
```

```
Next podilka
```

```
Picture4.PSet (taim + taim / 20, minx - (maxx - minlxxx) * 0.05)
```

```
Picture4.Print "t, c"
```

'задання довжини та підписів осі ординат

```
Picture4.Line (0, minx)-(0, maxx + (maxx - minx) / 20)
```

```
For podilka = minx To maxx Step (maxx - minx) * 0.1
```

```
Picture4.PSet (-taim / 5, podilka)
```

```
Picture4.Print Round(podilka, 5)
```

```
Next podilka
```

```
Picture4.PSet (-taim / 7, maxx + (maxx - minx) * 0.04)
```

```
Picture4.Print "X"
```

'побудова графіка

```
For i = 0 To Int(taim / krok)
```

```
If X(i) > 0 Then
```

```
Picture4.PSet (krok * i, X(i)), vbBlue
```

```
Else
```

```
Picture4.PSet (krok * i, X(i)), vbGreen
```

```
End If
```

```
Next i
```

```
Exit Sub
```

mitka:

```
MsgBox "Виникла помилка, що не передбачена у даній дипломній роботі." & "Перевірте коректність введених даних" & romylka
```

```
End Sub
```

```
Private Sub krapka(vel_string, vel)
```

```
vel_string = ""
```

```
For i = 1 To Len(vel)
```

```
KK = Mid(vel, i, 1)
```

```
If KK = "," Then
```

```
KK = "."
```

```
End If
```

```
vel_string = vel_string + KK
```

```
Next i
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Graph_Exp()
```

```
Picture1.Cls
```

```
min_global1 = min_global + VScroll2.Value
```

```
max_global1 = max_global + VScroll2.Value
```

```
Picture1.Scale (-taim_e(stroka) / 5, max_global1 + (max_global1 - min_global1) / 20)-(taim_e(stroka) + taim_e(stroka) / 10, min_global1 - (max_global1 - min_global1) / 10)
```

'задання довжини та підписів осі абсцис

```
Picture1.Line (0, min_global1)-(taim_e(stroka) + taim_e(stroka) / 15, min_global1), blue
```

```
For podilka = 0 To taim_e(stroka) * 1.4 Step taim_e(stroka) / 5
```

```
Picture1.PSet (Int(podilka), min_global1 - (max_global1 - min_global1) / 50)
```

```
Picture1.Print Int(podilka)
```

```
Next podilka
```

```
Picture1.PSet (taim_e(stroka) + taim_e(stroka) /
20, min_global1 - (max_global1 - min_global1)
* 0.05)
```

```
Picture1.Print "t, c"
```

```
'задання довжине та підписів осі ординат
```

```
Picture1.Line (0, min_global1)-(0, max_global1
+ (max_global1 - min_global1) / 20)
```

```
For podilka = min_global1 To max_global1 Step
(max_global1 - min_global1) * 0.1
```

```
    Picture1.PSet (-taim_e(stroka) / 5, podilka)
```

```
    Picture1.Print Round(podilka, 0)
```

```
Next podilka
```

```
Picture1.PSet (-taim_e(stroka) / 7, max_global1
+ (max_global1 - min_global1) * 0.04)
```

```
Picture1.Print "T, 0C"
```

```
'побудова графіка
```

```
If stroka < 500000 Then
```

```
    shag = 20
```

```
ElseIf stroka >= 500000 And stroka < 1000000
```

```
Then
```

```
    shag = 50
```

```
ElseIf stroka >= 1000000 And stroka < 2000000
```

```
Then
```

```
    shag = 100
```

```
ElseIf stroka >= 2000000 And stroka < 3000000
```

```
Then
```

```
    shag = 200
```

```
ElseIf stroka >= 3000000 Then
```

```
    shag = 300
```

```
End If
```

```
For i = 0 To stroka - shag Step shag
```

```
    Picture1.PSet (taim_e(i), T1_e(i) +
VScroll2.Value), vbBlack
```

```
    Picture1.PSet (taim_e(i), T2_e(i) +
VScroll2.Value), vbBlue
```

```
    Picture1.PSet (taim_e(i), T3_e(i) +
VScroll2.Value), vbGreen
```

```
Next i
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Check_exp_Click()
```

```
Call Rozrahunok
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Check_izl_Click()
```

```
Call Rozrahunok
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Check_t_Click()
```

```
Call Rozrahunok
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Check_X_Click()
```

```
Call Rozrahunok
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Check1_Click()
```

```
Call Rozrahunok
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Check2_Click()
```

```
Call Rozrahunok
```

```
End Sub
```

```
Private Sub Command2_Click()
```

```
Check_exp.Enabled = True
```

```
Form3.Show
```

```
End Sub
```

```
Private Sub File1_Click()
```

```
Text9.Text = File1.FileName
```

```
End Sub
```

Private Sub Command3_Click()

Form_Opt.Show

End Sub

Private Sub HScroll1_Change()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub HScroll2_Change()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub HScroll3_Change()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub HScroll4_Change()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub HScroll5_Change()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub HScroll6_Change()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub HScroll7_Change()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub HScroll8_Change()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_10_Click()

MsgBox "Прискорення роботи програми

відбувається за рахунок зменшення точності

розрахунку, що може призвести до

спотворення результатів чи неможливості

знайдення рішення"

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_50_Click()

MsgBox "Прискорення роботи програми

відбувається за рахунок зменшення точності

розрахунку, що може призвести до

спотворення результатів чи неможливості

знайдення рішення"

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_auto_Click()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_sol_Click()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_T_Click()

Picture3.Visible = True

Picture4.Visible = False

Picture3.Width = 11200

Frame_Show.Left = 14620

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_Ti3Al_Click()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_TiAl_Click()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_X_Click()

Picture4.Left = 3360

Picture4.Width = 11200

Picture4.Visible = True

Picture3.Visible = False

Frame_Show.Left = 14620

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_TiAl2_Click()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_TiAl3_Click()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Option_XT_Click()

Picture4.Left = 9480

Picture3.Width = 5500

Picture4.Width = 5500

Picture3.Visible = True

Picture4.Visible = True

Frame_Show.Left = 8800

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Picture1_Click()

Form2.Show

End Sub

Private Sub VScroll2_Change()

Call Rozrahunok

End Sub

Private Sub Command1_Click()

Open "Температура.txt" For Output As #1

For i = 0 To taim / krok - 1

vel = CStr(krok * i)

Call krapka(vel_string, vel)

a = vel_string

vel = CStr(TT(i))

Call krapka(vel_string, vel)

aa = vel_string

Print #1, a; " "; aa

Next i

Close #1

Open "Концентрація.txt" For Output As #2

For i = 0 To taim / krok - 1

vel = CStr(krok * i)

Call krapka(vel_string, vel)

a = vel_string

vel = CStr(X(i))

Call krapka(vel_string, vel)

aa = vel_string

Print #2, a; " "; aa

Next i

Close #2

Open "Параметри.txt" For Output As #3

Print #3, "k1 = "; Text1.Text; " -
константа розчинення;"

Print #3, "k2 = "; Text2.Text; " -
константа швидкості реакції;"

Print #3, "Ta = "; Text3.Text; " -
температура оточуючого середовища;"

Print #3, "T0 = "; Text4.Text; " - початкова
температура (температура ініціювання); "

```

Print #3, "t = "; Text5.Text; "      - час
протікання процесу; "
Print #3, "k3 = "; Text6.Text; "      - константа
кристалізації; "
Print #3, "E = "; Text12.Text; "      - енергія
активації; "
Print #3, "l = "; Text15.Text; "      -
теплопровідність; "
Print #3,

If Option_TiAl3.Value = True Then
    Print #3, "Інтерметалід, що утворюється
в процесі - TiAl3"
    Print #3,
    Print #3, "dX/dt = k1*(a-X) - k2*e^(-
E/(R*T))*X*(1-X)^3 - k3*(X/T)"
    Print #3,
    Print #3, "C*dXT/dt = -k1*(a-X)*h +
k2*e^(-E/(R*T))*X*(1-X)^3*H + k3*(X/T)*h -
l*(T-Ta)"
    ElseIf Option_sol.Value = True Then
        Print #3, "Інтерметалід, що утворюється
в процесі - TiAl3"
        Print #3,
        Print #3, "dX/dt = k1*(a-X) - k2*e^(-
E/(R*T))*X - k3*(X/T)"
        Print #3,
        Print #3, "C*dXT/dt = -k1*(a-X)*h +
k2*e^(-E/(R*T))*X*H + k3*(X/T)*h - l*(T-
Ta)"
    ElseIf Option_TiAl.Value = True Then
        Print #3, "Інтерметалід, що утворюється
в процесі - TiAl"

```

```

Print #3,
Print #3, "dX/dt = k1*(a-X) - k2*e^(-
E/(R*T))*X*(1-X) - k3*(X/T)"
Print #3,
Print #3, "C*dXT/dt = -k1*(a-X)*h +
k2*e^(-E/(R*T))*X*(1-X)*H + k3*(X/T)*h -
l*(T-Ta)"
ElseIf Option_TiAl2.Value = True Then
    Print #3, "Інтерметалід, що утворюється
в процесі - TiAl2"
    Print #3,
    Print #3, "dX/dt = k1*(a-X) - k2*e^(-
E/(R*T))*X*(1-X)^2 - k3*(X/T)"
    Print #3,
    Print #3, "C*dXT/dt = -k1*(a-X)*h +
k2*e^(-E/(R*T))*X*(1-X)^2*H + k3*(X/T)*h -
l*(T-Ta)"
    ElseIf Option_Ti3Al.Value = True Then
        Print #3, "Інтерметалід, що утворюється
в процесі - TiAl"
        Print #3,
        Print #3, "dX/dt = k1*(a-X) - k2*e^(-
E/(R*T))*X^3*(1-X) - k3*(X/T)"
        Print #3,
        Print #3, "C*dXT/dt = -k1*(a-X)*h +
k2*e^(-E/(R*T))*X^3*(1-X)*H + k3*(X/T)*h -
l*(T-Ta)"
    End If
Close #3
End Sub

```

Акт впровадження**Затверджую**

Начальник комплексу нових матеріалів
та перспективних технологій
ДП «КБ «Південне» ім. М.К. Янгеля,
кандидат технічних наук



Потапов О.М.

25 травня 2017 р.

АКТ**впровадження наукових та практичних результатів досліджень
у виробничий процес**

Результати досліджень Петраша Костянтина Миколаєвича, що представлені в дисертаційній роботі «Закономірності реакційного спікання металічних композицій, які містять невзаємодіючі сполуки, та розробка жаростійких дисперсно-зміцнених ніхромів», застосовуються у ДП «КБ «Південне» під час виконання робіт зі створення перспективних металевих матеріалів для виготовлення виробів ракетно-космічної техніки та програм по удосконаленню технологій та обладнання для виготовлення конструкцій із металевих матеріалів, а саме:

1) розробка нових складів легкого металевого порошкового жаростійкого жароміцного дисперсно-зміцненого сплаву на основі ніхрому з добавками оксиду ітрію, що мають робочу температуру в середовищі повітря до 1200 °С та більші показники міцності при максимальній робочій температурі в порівнянні з комерційними аналогами;

2) розробка та відпрацювання технологій виготовлення порошкових сплавів, що дозволяє використовувати оптимальні технологічні режими для отримання сплаву з найбільшими питомими характеристиками;

3) розробка технологій прокатки, пайки та механічної обробки для створення конструкцій ракетно-космічної техніки з нових металевих порошкових жаростійких жароміцних сплавів.

Начальник відділу «Фізичних методів
контролю матеріалів та конструкцій»,
кандидат технічних наук

І.О. Гусарова

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:***В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:***

1. Солнцев В.П. Разработка дисперсно-упрочненного порошкового сплава на основе нихрома и технологии изготовления из него макета металлической теплозащитной конструкции [Текст] / В.П. Солнцев, И.А. Гусарова, Г.А. Фролов, Т.А. Солнцева, **К.Н. Петраш**, В.А. Назаренко, А.М. Потапов, А.Ф. Саленко, И.И. Деревянко, Т.А. Манько // Порошковая металлургия, №11/12. – Київ. – 2018. – С. 23-32.

Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження усадки і жаростійкості.

2. **Петраш К.Н.** Роль переноса тепла излучением в высокотемпературных реакционных процессах синтеза интерметаллида NiAl [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.В. Скороход, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Порошковая металлургия №7/8. – Киев. – 2017. – С. 39-46.

Особистий внесок здобувача: введення в модель фактору теплового випромінювання та розробка програмного забезпечення, дослідження термодинаміки.

3. Солнцев В.П. Термодинамика начальной стадии контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.22. – Киев. – 2013. – С. 181-185.

Особистий внесок здобувача: введення в математичну модель функціональної залежності рівноважної концентрації та розробка програмного забезпечення для рішення моделі і аналізу результатів.

4. Солнцев В.П. Коллективные механизмы и влияние температуры инициирования и внешней среды при СВС на термокинетическое поведение реакционной системы [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.23 Киев. – 2014. – С. 155-159.

Особистий внесок здобувача: дослідження, в середовищі розробленого програмного забезпечення та MathCad, впливу різних значень керуючих параметрів на термокінетичну поведінку реакційної системи Ti-Al.

5. Солнцев В.П. Термокинетика реакционных процессов, инициированных контактным плавлением в порошковых металлических смесях на основе никеля с алюминием [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева // Сборник научных трудов «Адгезия расплавов и пайка материалов», вып.47. – Киев. – 2014. – С. 25-34.

Особистий внесок здобувача: експериментально знято термокінетичні криві реакційної взаємодії.

6. Solntsev V. Development of rolling modes for samples made from nichrome powder alloy and their testing at operating temperatures [Текст] / V.Solntsev, G.Frolov, L.Kravchuk, V.Nazarenko, I.Bilan, **K.Petrash**, I.Husarova, F.Potapov // International scientific journal “Machines. Technologies material”. – Sofia. – 2017. – p. 254-257.

Особистий внесок здобувача: проведення технологічних досліджень.

7. **Петраш К.Н.** Термокинетика процессов взаимодействия в системе титан-алюминий вблизи температур скрытого максимума [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, В.В. Скороход // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, вып.17. – Киев. – 2015. – С. 96-102.

Особистий внесок здобувача: введення в математичну модель члену, відповідального за розклад інтерметаліду, та проведення дослідження швидкості виходу процесів в стаціонарний режим.

8. Петраш К.Н. Анализ возможных вариантов развития термокинетики процессов взаимодействия в системе титан алюминий при динамическом изменении концентрации растворителя [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, 2016.- вып. 18. – Киев. – 2016. – С. 17-22.

Особистий внесок здобувача: врахування зміни концентрації розчинника та дослідження термодинаміки.

9. Солнцев В.П. Разработка жаропрочного сплава на основе ниобия для тепловой защиты изделий ракетно-космической техники [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Г.А. Фролов, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева, А.М. Потапов, И.А. Гусарова // Вестник двигателестроения, № 2. – Запорожье. – 2016. – С. 198-205.

Особистий внесок здобувача: дослідження жаростійкості ніобієвого сплаву.

10. Петраш К.Н. Теоретическое исследование влияния величины константы скорости реакции образования интерметаллидов на термокинетическое поведение реакционной порошковой системы Ti-Al [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Современные проблемы физического материаловедения. Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов», вып.25. – Киев. – 2016. – С. 98-104.

Особистий внесок здобувача: теоретичне дослідження термодинамічної поведінки при синтезі різних інтерметалідів в широкій області значень параметрів.

11. Гусарова І.О. Металеві матеріали для екстремальних умов експлуатації жаростійких конструкцій багаторазових літальних апаратів [Текст] / І.О.Гусарова, О.М.Потапов, В.П.Солнцев, Г.О.Фролов, **К.М. Петраш**, Т.А.Манько // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», випуск № 58.–Луцьк. – 2017. –С.104-111.

Особистий внесок здобувача: дослідження процесів пресування і спікання композицій та жаростійкості отриманого сплаву.

12. Гусарова И.А. Разработка порошкового сплава на основе нихрома и технологии изготовления жаростойких конструкций возвращаемых аэрокосмических аппаратов [Текст] / И.А. Гусарова, А.М. Потапов, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева, **К.Н. Петраш**, В.А. Назаренко, Г.А. Фролов, Т.А. Манько // Вестник Двигателестроения. – Запорожье. – 2017. – С. 158-163.

Особистий внесок здобувача: проведення термообробки та обробка даних після кожної технологічної операції.

13. **Петраш К.Н.** Моделирование термокинетики синтеза интерметаллидов в реакционной системе Ti-Al при переносе тепла за счет теплопроводности и излучения [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, - вып. 19. – Киев. – 2017. – С. 111-119.

Особистий внесок здобувача: дослідження фактору теплового випромінювання та аналіз термодинамічної поведінки.

14. **Петраш К.Н.** Влияние характера переноса тепла на термокинетические траектории процесов синтеза интерметаллидов NiAl_3 и Ni_3Al [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении: Труды Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, - вып. 20. – Киев. – 2018. – С. 110-114.

Особистий внесок здобувача: комп'ютерне дослідження термодинаміки.

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації на конференціях:

15. Солнцев В.П. Моделирование термокинетических процессов инициированных контактным плавлением и растворением твердого компонента в жидком расплаве в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / В.П. Солнцев, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Матеріали Другої Міжнародної науково-технічної конференції «Обчислювальний інтелект (ОІ-2013)». – Черкаси. – 2013. – С. 424-425.

Особистий внесок здобувача: удосконалення моделі та її рішення засобами MathCad.

16. Солнцев В.П. К моделированию процессов контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / В.П. Солнцев, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ. – 2014. – С. 219.

Особистий внесок здобувача: розробка програмного забезпечення для дослідження і аналізу рішень математичної моделі.

17. Солнцев В.П. Особенности неравновесных процессов при реакционном спекании и их значение в повышении пластичности и других свойств порошковых материалов [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.А. Солнцева, **К.Н. Петраш** // Межд. Науч. чтения им. чл.-корр. РАН И.А.Одинга «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва. – 2014. – С. 273-274.

Особистий внесок здобувача: експериментальне дослідження впливу дисперсно-зміцнюючих добавок на процес реакційного спікання.

18. Солнцев В.П. Особенности реакционного спекания композиций, содержащих тугоплавкий инертный компонент [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева // Тр. IV Межд. конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». – Киев. – 2014. – С. 38.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень кінетики спікання.

19. Солнцев В.П. Исследование термокинетики синтеза интерметаллидов на основе методов вычислительного эксперимента [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш**, А.М. Шахновский // Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку – КМХТ-2014. – Київ. – 2014. – С. 172-177.

Особистий внесок здобувача: дослідження термодинаміки синтезу за допомогою розробленого програмного забезпечення.

20. Солнцев В.П. О синергетическом механизме теплового взрыва при синтезе интерметаллидов [Текст] / В.П. Солнцев, А.М. Шахновский, **К.Н. Петраш**, В.В. Скороход // Труды XXVII международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях». – Саратов. – 2014. – С. 31-32.

Особистий внесок здобувача: дослідження області значень температур ініціювання і зовнішнього середовища, за яких можливий тепловий вибух.

21. **Петраш К.Н.** Компьютерное моделирование особенностей протекания процессов контактного плавления в перитектических системах с химическим соединением [Текст] / К.Н. Петраш, В.П. Солнцев // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції “Обчислювальний інтелект”. – Черкаси. – 2015. – С. 322-323.

Особистий внесок здобувача: встановлення особливостей протікання процесів контактного плавлення.

22. **Петраш К.Н.** Компьютерное моделирование термокинетического поведения реакционной системы в случае нелинейной аппроксимирующей функции в зависимости от растворения тугоплавкого компонента в расплаве [Текст] / К.Н. Петраш, В.П. Солнцев // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», тези доповідей, Т.1. – Дніпропетровськ. – 2015. – С. 99-100.

Особистий внесок здобувача: дослідження особливостей протікання процесів з урахуванням нелінійної зміни рівноважної концентрації.

23. Солнцев В.П. Термокинетика реакционных процессов, инициированных контактным плавлением в порошковых металлических смесях на основе меди с титаном при наличии несмачиваемой добавки [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, **К.Н. Петраш** // Матеріали V міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах». – Київ. – 2015. – С. 73-76.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів по дослідженню впливу добавки фториду кальцію на процес спікання.

24. Солнцев В.П. Особенности термомеханической обработки дисперсноупрочненных нихромов и их свойства [Текст] / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, В.А. Назаренко, **К.Н. Петраш**, Н.П. Бродниковский, Ю.Ф. Луговской, Т.А. Солнцева // Международные Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва. – 2016. – С. 119.

Особистий внесок здобувача: пресування та спікання зразків для дослідження властивостей ніхрому після термообробки.

25. Solntsev V.P. Current trends in creating a new generation of heat-resistant metal powder materials for thermal protection of reusable space [Текст] / V.P. Solntsev; V.V. Skorokhod; G.A. Frolov; **K.N. Petrash**, T.A. Solntseva; A.M. Potapov; I.A. Gusarova // Advanced composite materials: production, testing, applications | EMRS. – Warsaw. – 2016. – p. 47.

Особистий внесок здобувача: досліджено жаростійкість сплаву протягом 100 циклів при 1200 °C.

26. Солнцев В.П. Теоретические и экспериментальные исследования термокинетики синтеза интерметаллидов [Текст] / В.П. Солнцев, **К.Н. Петраш**, Т.А. Солнцева, В.В. Скороход // Матеріали XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра». – Київ. – 2016. – С. 926-932.

Особистий внесок здобувача: введення в модель стехіометрії інтерметалічних сполук та дослідження термодинаміки синтезу.

27. Солнцев В.П. Получение дисперсноупрочненных нихромов и особенности их термомеханической обработки [Текст] / В. П. Солнцев, В.А. Назаренко, **К.Н. Петраш**, Г.А. Фролов, Т.А. Солнцева, В.С. Воропаев, А.Д. Костенко, И.А. Гусарова, А.М. Потапов // Материалы 6-й международной конференции «Космические технологии: настоящее и будущее». – Днепр. – 2017. – С. 78.

Особистий внесок здобувача: приготування порошкових композицій, пресування їх в заготовки та обробка отриманих результатів.

28. Husarova I. Dispersion reinforced alloys for operation under extreme conditions of high temperature plasma [Текст] / I. Husarova, V. Solntsev, A. Potapov, T. Solntseva, **K. Petrash**, G. Frolov // JRC conference and workshop reports “Materials resistant to extreme conditions for future energy systems”. – Kyiv. – 2017. – p. 60.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень циклічної жаростійкості та обробка результатів.

29. **Петраш К.Н.** Синергетическая модель синтеза интерметаллидов и влияние характера переноса тепла на термодинамическую траекторию процесса [Текст] / **К.Н. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Матеріали XI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». – Київ. – 2018. – С. 259-261.

Особистий внесок здобувача: введення в модель фактору теплового випромінювання та написання програми для її рішення і аналізу результатів.

30. **Петраш К.М.** Прикладні застосування інтелектуальних обчислень у вивченні реакційних процесів синтезу інтерметалідів в рамках синергетичного підходу [Текст] / **К.М. Петраш**, В.П. Солнцев, Т.О.

Солнцева // Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції «Обчислювальний інтелект». – Ужгород. – 2019. – С. 263-264.

Особистий внесок здобувача: Дослідження термодинаміки реакційних процесів в системі Ti-Al комп'ютерними засобами.

31. Solntsev V.P. Dispersion Strengthened by the Yttrium Nanoxide Nickel Alloys, Technology Features and Properties [Текст] / V.P. Solntsev., V.A. Nazarenko, T.O. Solntseva, **K.M. Petrash**, Y.F. Lugovskoi, M.P. Brodnikovskiy, M.V. Minakov // Матеріали конференції «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики». – Київ. – 2019. – с. 90.

Особистий внесок здобувача: Пресування заготовок та проведення реакційного спікання дисперсно-зміцнених нанооксидом ітрію нікелевих сплавів.

32. **Petrash K.** Modern trends in the development of heat resistant nickel alloys and technologies of manufacturing of heat-protective structures for shuttlecrafts [Текст] / **K. Petrash**, V. Solntsev, M. Shtern, T. Solntseva, V. Nazarenko, M. Brodnikovskyy, Y. Lugovskoi // 7th International conference “Space technologies: present and future”. – Dnipro. – 2019. – p. 168.

Особистий внесок здобувача: Відпрацювання режимів реакційного спікання та дослідження жаростійкості матеріалу.

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

33. Патент на корисну модель № 115259 Україна, МПК C22C 19/05. Спосіб одержання жаростійкого сплаву / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, Т.О. Солнцева, **K.M. Петраш**, Г.О. Фролов, І.О. Гусарова, О.М. Потапов, Ю.М. Литвиненко, заявник і патентовласник Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України - № u201610602; заявлено 20.10.2016; опубл. 10.04.2017, Бюл. № 7.

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на **18** конференціях: Друга Міжнародна науково-технічна конференція «Обчислювальний інтелект (OI-2013)» (Черкаси, 2013); V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2014); Международные Научные чтения им. чл.-корр. РАН И. А. Оdinga «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, 2014); Труды IV Международной конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» (Киев, 2014); Четверта Міжнародна науково-практична конференція «Комп'ютерне моделювання в хімії, технологіях і системах сталого розвитку» (Київ, 2014); XXVII Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях (Саратов, 2014); III Міжнародна науково-практична конференція «Обчислювальний інтелект» (Черкаси, 2015); VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2015); V Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах» (Київ, 2015); Международные Научные чтения чл.-корр. РАН И. А. Оdinga «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, 2016); E-MRS 2016 Fall Meeting in Warsaw (Warsaw, 2016); XIV Всеукраїнська науково-практична конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Київ, 2016); 6-я Международная конференция «Космические технологии: настоящее и будущее» (Днепр, 2017); JRC conference and workshop reports «Materials resistant to extreme conditions for future energy systems» (Kyiv, 2017); XI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (Київ, 2018); V Міжнародна науково-практична конференція «Обчислювальний інтелект» (Ужгород, 2019); Конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики» (Київ, 2019); 7th International conference “Space technologies: present and future” (Dnipro, 2019).