

Зміст

ВСТУП	7
1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЧНОГО ПРЕСУВАННЯ	10
1.1. Термодинамічний аналіз протікання термохімічних реакцій	10
1.1.1. Розрахунок адіабатичних температур реакцій утворення інтерметалідів	10
1.1.2. Розрахунок ентальпії утворення та енергії Гіббса інтерметалідів у широкому температурному інтервалі	16
1.2. Термокінетичний аналіз протікання СВС-реакцій	26
1.2.1. Умови взаємодії інтерметалідних систем при нестационарних температурних режимах	27
1.2.2. Визначення енергії активації інтерметалідних систем <i>Ni-Al</i> та <i>Ti-Al</i>	29
1.3. Моделювання процесів структуроутворення інтерметалідних сплавів	38
2. ДОСЛІДЖЕННЯ КОЕФІЦІЄНТА ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ	50
2.1. Дослідження ефективного коефіцієнта теплопровідності пористого матеріалу	50
2.1.1. Поширені методи дослідження ефективного коефіцієнта теплопровідності	57
2.1.1.1. <i>Стаціонарний метод плоского шару</i>	57
2.1.1.2. <i>Метод повздовжнього теплового потоку</i>	59
2.1.1.3. <i>Вимірювання коефіцієнта теплопровідності твердих матеріалів</i>	59
2.1.1.4. <i>Дослідження тепломасообміну в процесі випалу</i>	62
2.1.2. Побудова залежності теплопровідності від температури термообробки та хімічного складу	65

2.1.3.	Знаходження оптимальних теплофізичних характеристик матеріалу	68
2.1.4.	Створення композиційних матеріалів та елементів конструкції теплового захисту з раціональною пористою структурою	79
2.2.	Дослідження теплофізичних характеристик багатокомпонентних вуглець-алюмінієвих композиційних матеріалів	88
2.2.1.	Прогнозування теплофізичних характеристик композиційних матеріалів	88
2.2.2.	Вихідні матеріали для одержання багатокомпонентних вуглець-алюмінієвих композиційних матеріалів	90
2.2.3.	Визначення теплоємності вуглець-алюмінієвих композитів	95
2.2.4.	Визначення коефіцієнта теплопровідності вуглець-алюмінієвих композитів	96
2.2.5.	Визначення коефіцієнта лінійного термічного розширення	98
2.2.6.	Дослідження теплофізичних характеристик композиційних матеріалів	99
3. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ПОРИСТИХ СТРУКТУРАХ		103
3.1.	Створення математичної моделі перенесення теплової енергії крізь тіла мікропористою структурою	103
3.1.1.	Математичний опис перенесення теплової енергії крізь пористе тіло із закритою пористою структурою	103
3.1.2.	Математичний опис перенесення теплової енергії крізь пористе тіло із відкритою пористою структурою	108
3.1.3.	Знаходження констант рівняння перенесення теплової енергії флюїдами у відкритих пористих структурах теплоізоляційних елементів конструкції теплового захисту	115

3.1.4. Знаходження коефіцієнту теплової проникності та геометричної характеристики пористих структур поширених теплоізоляційних матеріалів та елементів конструкцій теплового захисту.	124
3.2. Розробка математичних методів оцінки теплофізичних характеристик композиційних матеріалів	126
ВИСНОВКИ	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	138

ВСТУП

Одним із найбільш перспективних напрямів у галузі одержання нових матеріалів із високим рівнем експлуатаційних характеристик є створення інтерметалідних сплавів на основі алюмінідів високоенергетичними та високошвидкісними методами обробки тиском. Висока температура плавлення, низька щільність порівняно із суперсплавами, висока жаростійкість і жароміцність алюмінідів створює сприятливі перспективи для застосування їх в авіакосмічній техніці й енергетиці, а саме при виготовленні газових турбін і компресорних станцій, а також як базових конструкційних матеріалів для створення авіадвигунів нового покоління. Зважаючи на зазначені переваги, інтерметалідні сплави на сьогодні не вийшли на рівень масового промислового застосування. Це обумовлено низькою пластичністю зазначених матеріалів за нормальної температури та високими затратними дійсними технологіями їх виготовлення. У зв'язку з цим для України є актуальною розробка нових технологій обробки тиском порошкових і композиційних матеріалів, що дозволяють одержати інтерметалідні сплави з підвищеними фізико-механічними властивостями при мінімальному часі їх формування. Такими технологіями є технологія термохімічного пресування.

Термохімічне пресування – це новий тип технології обробки металів тиском, у якому гарячі продукти термохімічного синтезу, які ще не встигли охолонути, ущільнюються зовнішніми силовими діями (пресуванням, екструзією, обробкою вибухом). Подрібнення зерна інтерметалідного сплаву в процесі його синтезу під тиском відбувається в результаті пластичної деформації продукту синтезу та високих швидкостей охолодження. Більш високу ефективність процесу подрібнення зерен структури інтерметалідного сплаву можна досягти при пластичній деформації синтезованого сплаву в процесі формування зерен структури під час високотемпературного синтезу сплаву під тиском. Наприклад, шляхом екструзії синтезованого інтерметалідного сплаву через отвір (калібр) у прес-формі безпосередньо під час самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) під тиском.

Основний напрямок досліджень у сфері термохімічного пресування пов'язаний із розробкою принципово нових матеріалів із часто унікальними спеціальними або багатофункціональними властивостями. Значний успіх у цьому напрямку забезпечили роботи засновника СВС-процесу академіка О.Г. Мержанова (Інститут структурної макрокінетики і проблем матеріалознавства). Також серед доробок вчених варто відзначити роботи І. П. Боровинської, Є. А. Левашова, В. І. Ітіна, Ю. С. Найбороденко (РФ), М. Коїдзумі, Е. Міямото (Японія), І. К. Ла Салвея, М. А. Мейерса (США), Юаня Рунжанга (КНР), Г. А. Баглюка, Б. П. Середи (Україна). На сьогодні кількість наукових праць, присвячених отриманню матеріалів різного призначення в умовах термохімічного пресування, постійно зростає. Упродовж 2000-х років більшістю дослідників ІСМАН, ІПСМ РАН (РФ), GKSS (Німеччина) та Інститутом проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (Україна) було визнано, що для забезпечення бажаного поєднання властивостей інтерметалідних сплавів – високої жароміцності, пластичності і в'язкості руйнування, необхідно мати рівновісну пластинчасту структуру з малим розміром зерен ($d = 30\text{--}50$ мкм). Проблема подрібнення структури злиwkів інтерметалідних сплавів є ключовою, оскільки тільки через досягнення однорідної структури з відносно малим розміром зерен у зливку можна розраховувати на поліпшення технологічних властивостей. Як відзначають провідні вчені в галузі отримання інтерметалідних сплавів В. М. Імаєв (РФ) та Г. Клеменс (Німеччина), технологія термохімічного пресування може бути з практичної точки зору дуже перспективною, оскільки інтерметалідні сплави належать до складнодеформівних і низько-технологічних матеріалів.

Запропонована технологія термохімічного пресування альтернативна традиційним технологіям одержання матеріалів і виробів, які ґрунтуються на використанні зовнішніх джерел тепла. Характерні риси запропонованої технології наступні: використання теплоти в результаті екзотермічної реакції при хімічній взаємодії реагентів замість зовнішньої електричної; простота й низька вартість устаткування завдяки відсутності зовнішнього джерела тепла; короткотривалість процесу (малий час синтезу) та висока

продуктивність. Із вище наведеного видно, що виробництво матеріалів в умовах термохімічного пресування відрізняється від пічних аналогів більшою економією електроенергії, виробничих площ, скороченням кількості технологічних операцій, збільшенням продуктивності праці, що загалом проявляється в зниженні собівартості продукції. Тому тема монографії спрямована на розв'язок важливої науково-технічної проблеми створення наукових основ та розробки технології отримання інтерметалідних сплавів в умовах термохімічного пресування є актуальною і сучасною.

Монографія відповідає пріоритетному напрямку «Нові речовини і матеріали» відповідно до Закону України № 2519-IV від 09.10.2010 р. «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» та пріоритетному напрямку розвитку науки і техніки України «Створення та застосування технологій отримання, зварювання, з'єднання та обробки конструкційних, функціональних і композиційних матеріалів», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України № 942 від 07.09.2011 р. Дослідження проводилися за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетної науково-технічної (експериментальної) розробки молодих учених на тему «Термохімічне пресування матеріалів спеціального призначення», 2022–2024 рр. (№ ДР 0122U001765). Дослідження також проводились за підтримки підприємства АТ «Мотор Січ», з яким укладено договір про науково-технічне співробітництво на проведення комплексу науково-технічних робіт з розробки технології отримання інтерметалідних сплавів на основі алюмінідів титану та їх використання в конструкціях газотурбінних двигунах (ГТД) (Договір № 18-1с/2016 від 17.05.2016 р.).

1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЧНОГО ПРЕСУВАННЯ

1.1. Термодинамічний аналіз протікання термохімічних реакцій

1.1.1. *Розрахунок адіабатичних температур реакцій утворення інтерметалідів*

При оцінці можливостей отримання різних неорганічних сполук, зокрема алюмінідів, методом термохімічного пресування суттєвого значення набуває термодинамічний аналіз, насамперед визначення максимальних адіабатичних температур процесу. Оpubлікована значна кількість даних термодинамічного аналізу реакцій утворення карбідів, боридів, нітридів та інших сполук. Проте абсолютно немає таких відомостей про інтерметаліди. Це обумовлено відсутністю в довідковій літературі даних про їх термодинамічні властивості, наприклад, теплоємності й ентропії. Водночас відомі різні емпіричні та напівемпіричні методи оцінки перерахованих величин. Тому безперечний інтерес становить проведення термодинамічного аналізу реакцій утворення інтерметалідів із використанням таких методів, які дозволяють із достатнім рівнем точності оцінювати невідомі величини. Найнадійніший спосіб передбачити можливість протікання термохімічної реакції в якій-небудь суміші – це розрахувати адіабатичну температуру горіння цієї суміші. Ця температура повинна мати достатньо високе значення, щоб забезпечити інтенсивну гетерогенну реакцію. Бажано, щоб адіабатична температура горіння була вищою за точку плавлення хоча б одного з компонентів. Отже, розглянемо стисло методикау і результати розрахунку температури горіння.

Температури термохімічних процесів, зазвичай, розраховуються в припущенні адіабатичності, тобто відсутність тепловтрат із зони реакції, у разі повного перетворення реагентів у кінцеві продукти. При цьому

повинна виконуватися рівність ентальпій початкових речовин при початковій температурі T_0 і кінцевих продуктів при T_{ad} [1, 2]:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_0)]_i = \Delta H = Q_x, \quad (1.1)$$

де T_{ad}, T_0 – адіабатична і початкова температури реакцій, К;

Q_x – тепловий ефект реакції, кДж/моль. Дані підсумовуються за всіма продуктами реакції.

Якщо утворюється один продукт, рівняння (1.1) набуває вигляду:

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(T) dT = Q - \mu \cdot L, \quad (1.2)$$

де $C_p(T)$ – теплоємність продукту реакції, Дж/кг·К;

Q, L – теплота утворення і плавлення продукту відповідно, кДж/моль;

μ – частка рідкої фази в продукті горіння;

$$\mu = \begin{cases} 0 & \text{при } T_{ad} < T_{nl} \\ 1 & \text{при } T_{ad} > T_{nl} \end{cases}. \quad (1.3)$$

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

$$\mu = \frac{Q - \bar{c}(T_{nl} - T_0)}{L}, \quad (1.4)$$

де \bar{c} – теплоємність продуктів реакції, усереднена в температурному діапазоні $T_0 - T_{ad}$, Дж/кг·К.

В найпростішому випадку одного продукту реакції, що утворюється з елементів:

$$\sum_{i=1}^n X_i \rightarrow Z. \quad (1.5)$$

Тоді рівняння (1.1) можна перетворити рівнянням (1.2). Зазвичай значення T_{ad} знаходять із рішення рівняння (1.2). Використовуючи вираз для середньої теплоємності і тепловий ефект процесу:

$$\bar{c} = \frac{1}{T_{ad} - T_0} \int_{T_0}^{T_{ad}} c(T) dT ; \quad (1.6)$$

$$\bar{Q} = Q - \mu \cdot L ; \quad (1.7)$$

можна переписати (1.2) для більшої наочності у вигляді:

$$T_{ad} \approx T_0 + \frac{\bar{Q}}{c} . \quad (1.8)$$

У низці робіт використовувався більш загальний підхід, що розглядає хімічну і фазову рівновагу в багатокомпонентних продуктах горіння і дозволяє розраховувати не тільки температуру горіння, але і склад продуктів [1, 3]. Для безгазового горіння однофазного продукту обидва підходи дають однаковий результат.

Отже, для розрахунку адиабатичної температури горіння необхідно знати стандартні значення теплоти утворення сполук ΔH_{298} , температурні залежності їх теплоємності $C_p(T)$, теплоту плавлення L .

Найбільші труднощі при термодинамічному аналізі виникають у зв'язку з невивченістю температурних залежностей теплоємності сполук, що утворюються. Теплота утворення значної кількості цих сполук наводиться в довідковій літературі [4, 5]. Для отримання рівнянь визначення теплоємності і теплоти плавлення використовують наближені напівемпіричні методи. Існує декілька методів розрахунку теплоємності сполук, наприклад, Неймана–Коппа, Ландія та інші. Розрахунок теплоємності, тобто визначення коефіцієнтів рівняння $C_p(T) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3} T + a_{-2} \cdot 10^5 T^{-2}$, проводився методом, запропонованим у роботі [6]. Для розрахунку використовувалося значення температур плавлення сполук $T_{nl}(K)$, показники стандартних ентропій S_{298}° і температур поліморфних перетворень. Для розрахунку коефіцієнтів a_0 , a_1 , a_{-2} використано рівняння Цагарейшвілі і Гвелесіані [7]:

$$a = \frac{a_0}{n} = \left(5,95 - \frac{0,3 C_{p298}^{am} \theta}{T_{nl}} \right) ; \quad (1.9)$$