

А. НУХУЛЫ, А. К. СВИДЕРСКИЙ, А. Н. ЖАКУПОВА, З. М. МУЛДАХМЕТОВ

РЕГИССИОННЫЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ШИХТЫ В АВТОВОЛНОВОМ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Рассмотрен метод определения компонентного состава шихты для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционных соединений по максимуму выделяемой теплоты при горении термитной смеси. Теоретические расчеты частично подтверждены результатами эксперимента.

Среди различных направлений в физической химии изучение процессов горения занимает особое место. Возможность быстрого достижения высокотемпературного состояния вещества, сопровождающееся разнообразными физико-химическими, фазовыми и структурными превращениями в волне горения, в сочетании с высокой

информационностью легко измеряемых характеристик процесса. Сделали горение не только объектом, но и одним из самых изящных методов физико-химических исследований [1, 2]. Ярким примером этого положения служит изучение процесса автоволнового синтеза, более известного как самораспространяющийся высоко-

температурный синтез (СВС). СВС, как современное научное направление, находится на стыке различных областей знаний, таких как неорганическая химия, физическая химия, химическая физика, физика горения и взрыва, физическое материаловедение и металлургия. Явление СВС впервые обнаружено в 1987 году А. Г. Мержановым, И. П. Боровинской и В. М. Шкиро и представляет собой разновидность технологического горения, продуктом которого является ценное в практическом отношении вещество или соединение [1–3]. В основе метода лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических элементов, соединений, протекающая в режиме направленного горения. Процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального теплового инициирования реакции и распространяется по всей системе благодаря теплопередаче от горячих продуктов синтеза к «ненагретым» исходным веществам. СВС-процесс характеризуется высокой температурой от 1500 до 4000°С и большой скоростью распространения фронта горения от 0,5 до 25 см/с [1, 2].

Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения подробно описаны в трудах Мержанова А. Г. и его сотрудников [1, 2]. В этих работах достаточно хорошо изучены макрокинетика и химико-технологические процессы СВС. Однако остаются еще вопросы, связанные с оптимизацией параметров СВС (конструктивных, композитных по массовому составу компонентов, режимных характеристик порошков и т.д.) для получения материалов с заданными свойствами, а также с особенностями химических элементов, входящих в состав шихты.

В данной работе нами рассмотрен метод определения компонентного состава шихты для СВС-процесса интерметаллических соединений по максимуму выделяемой теплоты при горении термитной смеси, которая требуется для плавления компонентов. СВС-процесс из-за высоких температур, необходимых для его осуществления, наиболее эффективен в химических системах, образующих тугоплавкие материалы.

В качестве термитной смеси использовали состав оксида железа (Fe_2O_3) (обозначим его массу X_1) и алюминия Al (X_2), при горении которого создается температурный режим, дос-

таточный для плавления компонентов шихты. Для достижения максимального количества теплоты, выделяемого при горении, определим экстремум функции

$$Q = C_1 X_1 + C_2 X_2, \quad (1)$$

где C_1 – удельная теплоемкость оксида железа, $C_1 = 0,46 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{град})$; C_2 – удельная теплоемкость алюминия, $C_2 = 0,92 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{град})$.

Экспериментально установлено, что максимум функции (1) достигается при массовом соотношении $X_1 = 80\%$ и $X_2 = 20\%$. Теплота (1) для получения сплава спеканием является теплотой плавления легирующего компонента, масса которого может быть определена из соотношения

$$X_3 = Q/C_3, \quad (2)$$

где C_3 – удельная теплоемкость легирующего компонента при температуре плавления; например для карбида титана TiC $C_3 = 1,016 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{град})$ и $X_3 = 5,4\%$ от массы шихты [2–4].

Важным условием для возникновения СВС-процесса является наличие жидкой фазы [2, 3], поэтому выделяемая при горении компонентов теплота поддерживает СВС по всему объему шихты. При этом может оказаться, что выделенной теплоты будет недостаточно для поддержания горения и СВС прекратиться, т.е. масса легирующего (или другого) компонента является ограниченной величиной.

Проведенные нами эксперименты частично подтвердили правильность методического подхода теоретических расчетов. Так, для получения твердого раствора на основе корунда использовали смесь алюминия, оксида железа и оксида хрома. Характерной особенностью процесса является наличие двух продуктов реакции – тугоплавкого соединения и окисла металла-восстановителя (например, Al_2O_3). Физическая структура такого двухкомпонентного материала зависит от многих факторов: взаимной растворимости, отношения удельных весов, размеров реакционной массы, давления газа и др. Здесь существует два предельных случая.

1. Продукты разделяются в пространстве. Тяжелый продукт (обычно тугоплавкое соединение) оседает, легкий (окисел) всплывает, образуя шлак. В результате продукты легко отделяются друг от друга. Тугоплавкое соединение может быть вылито в форму.

2. Продукты не разделяются вовсе и образуют равномерно перемешанную структуру. Таким способом можно получать керамические материалы (керметы), состоящие из окиси и тугоплавкого соединения.

Условия реализации того или иного предельного случая определяются величиной отношения $s = t_{\text{окл}}/t_{\phi}$, где $t_{\text{окл}}$ – характерное время охлаждения продукта горения (время тепловой релаксации); t_{ϕ} – характеристическое время фазоразделения продуктов при температуре горения. Если $t_{\phi} \ll t_{\text{окл}}$ ($s \gg 1$), происходит разделение фаз. В противном случае образуется перемешанная структура [2–4].

В рассматриваемой нами группе два оксида являются участниками конкурирующих реакций с восстановителем, в результате превращения происходят взаимное растворение восстановленных элементов и выделение их в металлический слой. При изучении высокотемпературного синтеза уделяли основное внимание формированию химического состава металлического и оксидного слоев, а также конкуренцию химических превращений в волнах горения.

Так, максимальная температура горения термитной смеси (~ 1300°К) и возникновение СВС-процесса соответствовали указанным теоретическим значениям. Прекращение СВС произошло при $X_3 = 32\%$ (масс.) термитной смеси. С ростом весовой доли Cr_2O_3 в исходной смеси (b) скорость горения и полнота диспергирования уменьшаются (рис. 1). При достижении значений $b > 35\text{--}43,0\%$ наступает предел горения. По мере приближения к пределу, горение смесей

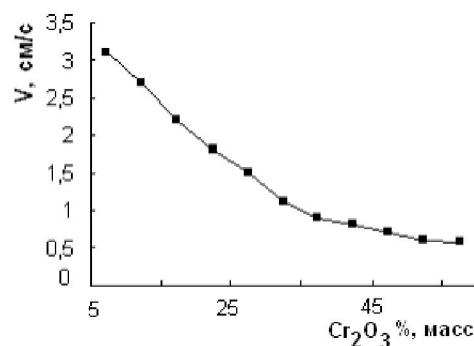


Рис. 1. Влияние содержания Cr_2O_3 в исходной смеси ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + b\text{Cr}_2\text{O}_3$) на скорость горения

становится нестационарным, фронт горения искривляется.

При больших (b) продукт имеет вид спека, в котором оксидная и металлическая фазы перемешаны между собой. С ростом (b) масса оксидного слоя увеличивается. Развиваемые в зоне горения высокие температуры способствуют разделению металлической и шлаковой фракций. Хромид железа стекает в нижние слои образца, а в шлаковой части находится корунд, затем уже твердые растворы с максимальной концентрацией Cr_2O_3 во внешнем поверхностном слое. Это полностью подтверждается результатами рентгенофазового анализа различных участков образца [5].

При анализе продуктов основное внимание было уделено области (b), в которой происходило четкое разделение оксидной и металлической фаз. В области полного разделения фаз оксидная фаза содержит главным образом корунд, оксиды хрома, железа (шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) и хромид железа (рис. 2).

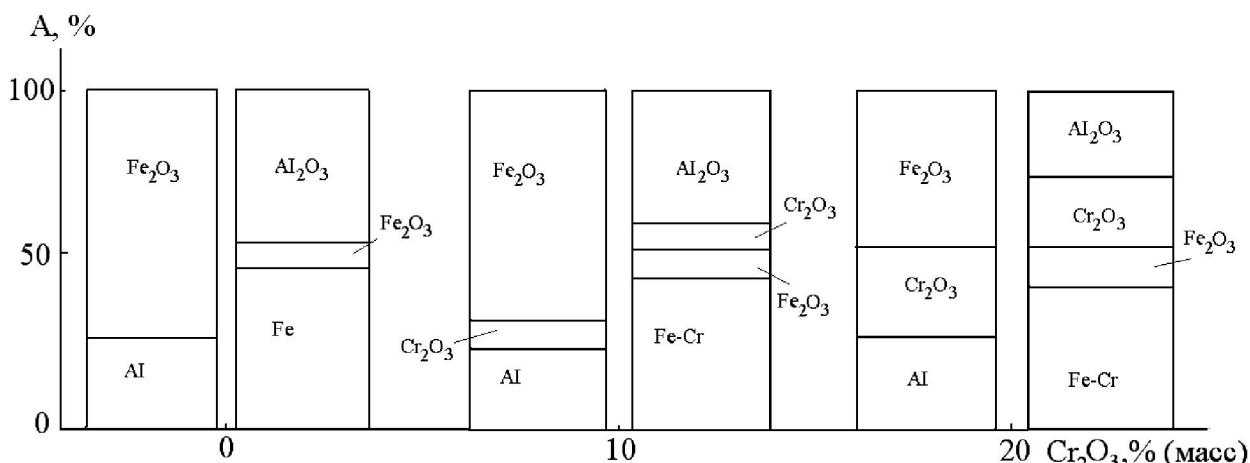
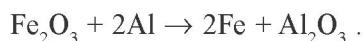
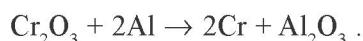


Рис. 2. Влияние содержания Cr_2O_3 в исходной смеси на фазовый состав продуктов СВС (слева – исходная смесь, справа – продукты синтеза)

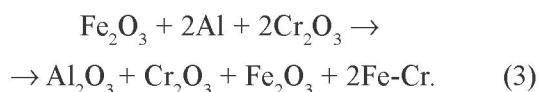
Химический анализ металлической и оксидной фаз показывает, что при горении исходной смеси ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + b\text{Cr}_2\text{O}_3$), имеющей дефицит Al, протекают конкурирующие химические превращения, первый из которых возникает в результате взаимодействия алюминия с оксидом железа (III)



Этот процесс повышает температуру в зоне горения до 1200°C , инициируя дальнейшее окисление алюминия в реакциях с оксидами хрома и железа, в результате чего температура возрастает до 2000°C .



Таким образом, реакция взаимодействия СВС-процесса рассматриваемой системы определяется следующим общим уравнением



Закономерности горения металлических порошков в автоволновом синтезе интерметаллических соединений, протекающие при этом физико-химические процессы и их термодинамический анализ, достаточно полно рассмотрены в работе [5]. Как уже было отмечено, нерешенным является вопрос определения значений СВС для получения материала с заданными свойствами. Так, для огнеупорных материалов, основными свойствами являются твердость (Y_1), жаропрочность (Y_2) и вязкость (Y_3). Эти свойства зависят от того, какие свойствопределяющие компоненты представлены определенными металлами и в каком количестве. И вот здесь представляется возможность определение компонентного состава шихты по результатам физического эксперимента, используя регрессионный анализ.

К примеру, для придания соединениям твердости, огнеустойчивости и др. свойств, часто в качестве компонентов используют соединения хрома (X_4) и вольфрама (X_5), где X_4 и X_5 – массовые доли (выраженные в %) относительно массы термитной смеси. Введем следующие новые обозначения ($X_3 = U_1$, $X_4 = U_2$, $X_5 = U_3$). При постоянных значениях всех других параметров СВС по результатам факторного эксперимента будут получены адекватные регрессионные уравнения:

$$\begin{aligned} Y_1 &= f_1(U_1, U_2, U_3), \\ Y_2 &= f_2(U_1, U_2, U_3), \\ Y_3 &= f_3(U_1, U_2, U_3). \end{aligned} \quad (4)$$

Задавая требуемые свойства $Y_i = Y_i^*$ ($i = 1, 2, 3$), получим замкнутую систему алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} Y_i^* &= f_i(U_1, U_2, U_3), \\ i &= 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (5)$$

решение которой $U_i = U_i^*$ ($i = 1, 2, 3$) определяет массовый компонентный состав шихты для получения интерметаллического сплава с заданными свойствами.

Таким образом, в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе композиционных соединений компонентный состав термитной смеси может быть определен по максимуму выделяемой при ее горении теплоты. При этом выделенная теплота горения термитной смеси должна быть достаточной для образования жидкой фазы при плавлении компонентов. Изученные подходы позволяют расширить концентрационные пределы твердых растворов. Необходимые свойства заданного соединения определяются регрессионной моделью в зависимости от природы используемых компонентов по результатам физического эксперимента.

Экспериментальная часть

Опыты проводили в трубках из кварцевого стекла диаметром 22 мм и длиной 100 мм. Скорость охлаждения после синтеза изменялась от 50 до 200 град/мин. Смеси сжигали в тугоплавких формах из кварца и графита, масса смеси составляла 20–30 г в первом случае и 80 г – во втором. Формовку образцов проводили под давлением 2.5 МПа. В экспериментах определялись: средняя линейная скорость горения (V_r), полнота выхода оксидной фазы, глубина фазоразделения в процессе горения. В экспериментах варьировали содержание в шихте Cr_2O_3 . Динамика изменения температуры при нагреве и в процессе горения определялась на установке, состоящей из шамотного корпуса, силовых нагревательных элементов, системы регистрации горения, включающей две вольфрамовые термопары ВР 5/20 и шлейфовый осциллограф НО71-6М.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: о прошлом, настоящем и будущем / Цветная металлургия. 2006. №5. С. 5-8.
2. Рябов А.И., Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Питак Н.В. Состояние и основные задачи по созданию современных оgneупоров для металлургической промышленности // Металлург. и горнорудн. пром-сть. 1998. №2. С. 69-71.
3. Сучильников С.И., Павлов В.А., Шантарин В.Д. Термодинамические и кинетические особенности алюмотермического процесса получения технического хрома // Металлотермические процессы в химии и металлургии. М.: Наука, 1981. С. 189-198.
4. Сатбаев Б.Н., Нуухулы А., Свидерский А.К., Нуркенов О.А. Огнеупорные CDC-материалы и их применение в металлургии. Павлодар. 2008. 276 с.
5. Итин В.И., Найгороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интегральных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1989. 214 с.

Резюме

Композициялық заттардың өздігінен таралымды жоғарытемпературалық синтезі үшін шихтаның компоненттік құрамын термиттік қоспаның жануы кеziндегі бөлінетін жылудың ең жоғары мөлшері арқылы анықтау әдісі қарастырылған. Теориялық есептеулер тәжірибелер нәтижелерімен жартылай дәлелденді.

Summary

In article the method of definition of component composition of charge for self-propagating high-temperature synthesis of composite compounds on a heat generated maximum is considered at burning thermite mixes. Theoretical calculations are partially confirmed by experiment results.

*Институт органического
синтеза и углехимии РК*

Поступила 8.09.09г.