

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Инновационный Евразийский университет

Департамент «Био-химии, агробизнеса и экологии»

«Допущена к защите»

_____директор
департамента _____ Л.И.Проскурина

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**На тему: «Закономерности фазовых и структурных превращений при
горении алюмохромитных систем огнеупорных материалов»**

**По специальности 6М072000 «Химическая технология неорганических
веществ»**

**Выполнила магистрантка
группы ХТНВ (м) – 202**

Ахметова А.М.

**Научный руководитель
д.х.н., и.о. проф.**

Свидерский А.К.

Павлодар 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ АЛЮМОХРОМИТОВЫХ СИСТЕМ.....	7
1 Термодинамические и кинетические закономерности твердофазного горения систем на основе алюминия и оксида кремния	7
2 Изучение физико-химических закономерностей фазовых и структурных превращений при горении в системе реагирующих компонентов на основе оксидов хрома (VI, III) и алюминия.....	14
2.1 Изучение влияния свойств алюминиевого порошка на воспламеняемость шихты.....	14
2.2 Закономерности автоволнового горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$ в различных режимах горения	20
2.3 Изучение закономерностей формирования состава и структуры при горении в системе $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$	27
2.4 Зависимость структуры и свойств продуктов горения системы $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ от содержания алюминия.....	34
2.5 Исследование процессов теплообмена при процессах горения путем математического моделирования модельной системы	39
2.6 Изучение закономерностей горения с неполным восстановлением исходных компонентов.....	47
3 Закономерности горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ и фазоразделения продуктов горения.....	51
3.1 Двухстадийное горение системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ и определение компонентного состава шихты в автоволновом синтезе композиционных соединений.....	51
3.2 Особенности формирования фазового и химического состава продуктов синтеза системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$	61
3.3 Физико-механические свойства продуктов СВС системы $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$	67
Заключение.....	78
Список использованных источников.....	79

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы следующие стандарты

- 1 ГОСТ 1216-87 Порошки магнезитовые каустические. Технические условия
- 2 ГОСТ 23789-79 Вяжущие гипсовые. Методы испытаний
- 3 ГОСТ 1216-41 Порошок каустический из магнезита

ТЕРМИНЫ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей магистерской диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями

Вязущее вещество неформованных масс – дисперсионная система, состоящая из дисперсионной фазы (тонкодисперсного огнеупорного порошка крупностью менее 0,06 мм - цемента) и дисперсионной среды (химической связки), способная твердеть, превращаясь в искусственный камень.

Механизм реакционной диффузии – процесс при котором, между реагентами образуется растущая во времени пленка продукта реакции, а общая скорость процесса лимитируется диффузией реагентов через эту пленку.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - физико-химический процесс синтеза материалов производственно-технического назначения (порошков, изделий и покрытий), основанный на экзотермическом взаимодействии двух или нескольких компонентов, протекающем в режиме горения.

Спиновый режим – нестационарный режим горения, в котором химическая реакция локализуется в очагах горения, перемещающихся по винтовой (цилиндрический образец) или спиралевидной (плоский образец) траектории.

Стационарный режим горения – режим, при котором все точки волны горения перемещаются с постоянной скоростью.

Структурная макрокинетика – область макрокинетики, изучающая процессы с фазовыми и структурными превращениями.

Термограмма горения - это зависимость температуры в фиксированной точке шихты от времени при набегании волны горения.

Формирование макроструктуры – процессы, приводящие к формированию формы и размеров образца, пористости образца в целом, наличия крупных пор и раковин.

Формирование микроструктуры – распределения пор и зерен фазовых составляющих по размерам, распределения состава по объему образца.

Формирование кристаллической структуры – степени упорядочения кристаллической решетки в отдельных зернах.

Сокращения

ж : т – весовое отношение жидкой фазы к твердой;

$\rho_{ж.с.}$ - плотность жидкого стекла;

$\rho_{кз}$ – кажущая плотность заполнителя

T_0 – начальная температура исходной смеси реагентов (шихты);

ТТ – технологический тип процесса СВС;

СВС – Самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

W – водопоглощение заполнителей.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ростом экономики Республики Казахстан, увеличивается темпы роста металлургической промышленности. Как известно, при производстве металлов, химических и нефтехимических продуктов и других материалов широко применяют различные тепловые агрегаты, работающие при весьма высоких температурах используя различные огнеупорные, жаростойкие и теплоизоляционные материалы.

Метод СВС впервые был применен для синтеза тугоплавких неорганических соединений. За последующие годы круг продуктов СВС настолько расширился, что их количество сейчас не поддается точному подсчету. Ясно лишь, что счет идет на сотни. Поэтому в современном, расширенном понимании СВС представляет собой процесс горения любой химической природы, приводящий к образованию ценных в практическом отношении твердых материалов. Среда, способная реагировать в режиме СВС, может быть самой разной: твердой, жидкой, газообразной, смешанной. Важно лишь, чтобы остывший продукт горения представлял собой твердое вещество с полезными эксплуатационными свойствами.

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 информативностью легко измеряемых характеристик процесса, сделали горение не только объектом, но и одним из самых изящных методов физико-химических исследований. Ярким примером этого положения служит изучение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Основоположником теории СВС является академик РАН А.Г. Мержанов.

Экономное расходование огнеупоров может быть достигнуто путем повышения технического уровня производства и применение более дешевых жаростойких материалов.

Выполненные за последние десятилетия исследования и технологические разработки учеными в области СВС заложили основы современной и перспективной научно-технических предпосылок для детального изучения и разработки новых составов вяжущих огнеупорных материалов. Основанием для выполнения комплекса теоретических и технологических исследований явилась необходимость изучения и разработка необходимых вяжущих огнеупорных материалов, сочетающих с высокими эксплуатационными свойствами высокую экологическую чистоту конечных продуктов.

Целенаправленное изучение и разработка новых СВС-систем, обуславливают актуальность исследований в направлении СВС-процессов.

Новизна темы состоит в необходимости дальнейшего развития и рассмотрения СВС-систем, в связи с необходимостью огнеупорных вяжущих материалов в промышленности.

Научная новизна заключается:

- исследование и проведения термодинамического анализ протекания возможных физико-химических процессов в специализированной программе HCS-Chemistry;
- определение влияния компонентов входящих в состав вяжущих огнеупорных материалов на их физико-химические свойства;
- разработке состава вяжущего огнеупорного материала и проведение пробного синтеза вяжущего материала в соответствии с разработанным составом.

Практическая значимость исследования состоит в разработке состава огнеупорного вяжущего огнеупорного материала самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.

проведение сравнительного анализа теоретических расчетов с наблюдениями при проведении СВС-процесса.

Цели, объект и предмет, задачи исследований

проведение теоретического анализа протекания СВС-системы $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ в специализированной программе HCS-Chemistry;

проведение анализа результатов теоретических расчетов программы СВС-системы $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ с практическим проведением СВС;

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ АЛЮМОХРОМИТОВЫХ СИСТЕМ

Целенаправленный поиск новых СВС-систем, изучение механизма и закономерностей химических, фазовых и структурных превращений в системе реагирующих компонентов горения и условий синтеза составляют перспективу развития метода СВС и разработки новых эффективных технологических процессов [7-9]. Поэтому разработка единого комплексного научного подхода к изучению и созданию физико-химических основ структурных, фазовых превращений и взаимодействий в многокомпонентных системах является актуальной задачей.

Для понимания механизма, нахождения приемов управления, определения оптимальных условий синтеза, возможностей практического использования разработанных композиционных материалов необходимо изучить влияние на характеристики СВС основных параметров исходной шихты (состав шихты, размер частиц реагентов, плотность, размеры и начальная температура шихты, природа и концентрация регулирующих добавок и инертных наполнителей), а также условий горения с использованием результатов предварительных исследований и известных общих закономерностей.

В связи с этим представляло интерес проведения комплексного исследования условий СВ-синтеза и изменения физико-механических свойств материалов в простых системах $\text{SiO}_2\text{-Al}$, $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Al-MgSO_4 , Al-CrO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al-Cr}_2\text{O}_3$, хромитовый концентрат-Al и др. в широком диапазоне соотношения компонентов, в зависимости от условий приготовления шихты и проведения синтеза.

1 Термодинамические и кинетические закономерности твердофазного горения систем на основе алюминия и оксида кремния

Среди разнообразных систем, способных к СВС, значительный интерес представляют системы с восстановительной стадией. Горение в таких системах имеет две принципиально различные стадии – восстановление элементов из оксидов и вслед за ней взаимодействие элементов между собой и с добавками. Типичными представителями таких систем могут служить тонкодисперсные сухие смеси $\text{SiO}_2\text{+Al}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{+MgO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{+Al}$ и др. [3-8].

Следует отметить, что, в основном, производство всех видов огнеупорных материалов основано на использовании алюмотермитных реакций, которые сопровождаются выделением большого количества тепла. Тепловой эффект алюмотермитных реакций, используемых в производстве огнеупорных материалов и температура горения имеют следующие значения:

- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}, \quad \Delta H = 2240 \text{ Дж/г}, T_r = 2100 \text{ К}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}, \quad \Delta H = 3993 \text{ Дж/г}, T_r = 2873 \text{ К}$
- $6\text{FeO} + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Fe}, \quad \Delta H = 3247 \text{ Дж/г}, T_r = 2400 \text{ К}$

Из приведенных реакций следует, что взаимодействие оксидов с алюминием (алюмотермия) сопровождается большим тепловыделением и происходит при достаточно высоких температурах.

Большинство алюмотермитных реакций заканчиваются в жидких фазах. Опытные данные позволяют полагать, что алюмотермитные реакции протекают у поверхности капель восстановителя и сопровождаются растворением в них восстановленных элементов [4-9]. Исследователи металлотермических процессов уделяют большое внимание изучению зависимости скорости горения от различных факторов. Известна зависимость теплопроводности дисперсных материалов от их фракционного состава, плотности смесей, внешнего давления, температуры, состава газовой фазы в пространстве между частицами. Поэтому для каждой конкретной алюмотермитной смеси с определенным уровнем тепловыделения существует предельное значение теплопроводности, выше которого процесс будет замедляться из-за повышения затрат тепла на подогрев нереагирующих слоев смеси. При этом зона горения будет расширяться и уменьшится доля веществ, взаимодействующих при высокой температуре.

В обычных условиях не всякая реакция, идущая с выделением тепла, протекает в самораспространяющемся режиме. Необходимыми условиями для этого являются: высокая экзотермичность реакции и сильная аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры. При определении этих условий реализуют два подхода – термодинамический и макрокинетический. Макрокинетический подход основан на детальном рассмотрении механизма процесса с учетом всей совокупности физико-химических факторов. Этот подход, развитый в работах [53-61, 70-72], дает ответ на вопрос о возможности синтеза и реальных путях его проведения, но он связан с очень большими трудностями описания реальных систем. При термодинамическом подходе удастся рассчитать адиабатическую температуру процесса и равновесный состав продуктов горения. Такие расчеты проводятся до постановки опытов, что особо важно для оценки возможности проведения высокотемпературного синтеза в режиме горения в различных системах.

В данном разделе нами представлены результаты изучения некоторых термодинамических и кинетических закономерностей твердофазного горения систем на основе алюминия и оксида кремния, т.к. на практике многие

алюмохромитовые СВС-смеси содержат в своем составе диоксид кремния (SiO_2), поскольку этот материал составляет основу большинства природных материалов и отходов стройиндустрии.

Нами проведен расчет адиабатических температур горения системы Al-SiO_2 энтальпийным методом и выхода продуктов реакции от мольного соотношения исходных реагентов. В основе расчета лежит предположение о том, что все тепло, выделяющееся в результате горения, затрачивается на нагревание продуктов реакции.

За адиабатическую температуру горения принимается температура, при которой численное значение энтальпии продуктов сгорания совпадает с тепловым эффектом реакции. Термодинамическое исследование позволяет при заданных условиях рассчитать адиабатическую температуру горения, тепловой эффект реакции горения и равновесный состав продуктов. Считается, что при значениях для конкретной системы температуры менее 1500°C и калорийности менее 2000 кДж/кг , горение идти не может, исходя из этого можно оценить возможность протекания СВС и найти оптимальные начальные условия для его проведения, что существенно сокращает объем экспериментальных поисков.

Расчет адиабатической температуры проводили по так называемым "критическим точкам" на температурной оси [5-9]. "Критические точки" соответствуют значениям температур полиморфных и фазовых переходов продуктов реакции горения. Такая последовательность расчетов обусловлена тем, что в "критических точках" происходит изменение коэффициентов в уравнении зависимости теплоемкости от температуры и осуществляются затраты тепла на фазовые (полиморфные) переходы.

Расчет осуществлялся в несколько этапов.

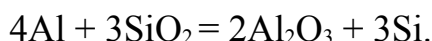
- Первый этап. На этом этапе расчета производят упорядочение исходных данных в порядке возрастания значений "критических температур", определяют границы температурных интервалов T_i , в которых будут рассчитываться изменения энтальпии продуктов реакции.
- Второй этап. Осуществляют расчет теплового эффекта реакции Q по закону Гесса.
- Третий этап. Рассчитывают изменение энтальпии продуктов сгорания ΔH_i в каждом температурном интервале, начиная с первого. Полученное значение сравнивают с тепловым эффектом реакции. Если рассчитанное значение изменения энтальпии превышает тепловой эффект реакции, считают, что температурный интервал, в котором находится искомая температура горения, найден.

Воспользуемся случаем, когда температура горения лимитируется теплотой сгорания, тогда для определения температуры горения необходимо решить относительно T_a уравнение

$$Q = \Delta H_i + \sum_{i=1}^n \xi \int_{T_i}^{T_a} C_p dT \quad (1)$$

где T_a — искомая адиабатическая температура горения; T_i — левая граница рассматриваемого температурного интервала; ΔH_i — тепло, поглощенное продуктами реакции в диапазоне температур 298- T_i ; ξ — стехиометрические коэффициенты перед продуктами реакции горения; n — количество продуктов реакции горения.

Рассчитаем адиабатическую температуру реакции горения смеси алюминия с оксидом кремния, протекающую по уравнению



Эта реакция экзотермическая и температура в зоне реакции значительно превышает температуру плавления (температура плавления Al составляет 660°C). Теплота реакции горения равна 637 кДж.

В соответствии с термодинамическими характеристиками продуктов реакции (таблица 1) критическими температурами являются: 1683, 2300 и 2750 K.

Таблица 1 – Термодинамические характеристики кремния и оксида алюминия

Вещество	$-\Delta H_{298}$, кДж/моль	Фаза	$T_{\text{пр}}$, K	$-\Delta H_{\text{пр}}$, кДж/моль	Коэфф. уравнения $C_p = a + bT + dT^2$			Интервал температур, K
					a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
Si	0	тв	1683	46,47	23,86	4,27	-4,43	298-1683
		ж	2750	297	31,0	-	-	1683-2500
Al ₂ O ₃	1675,6	ТВ	2300	109	109,4	18,37	-30,4	298-2300
		ж	Разл.	-	138	-	-	2300-2500

Расчет изменения энтальпии продуктов сгорания осуществляем по температурным интервалам, соответствующим критическим точкам. После каждого шага вычислений производим сопоставление полученного значения изменения энтальпии с тепловым эффектом реакции.

Шаг первый. Интервал 298–1683 K

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= 3 \int_{298}^{1683} C_{Si} dT + 2 \int_{298}^{1683} C_{pAl_2O_3} dT = 3(1683 - 298) \left[23,86 + 4,271 \frac{1}{2} 10^{-3} (1683 - 298) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{4,438 \cdot 10^5}{1683 \cdot 298} \right] + 2(1683 - 298) \left[109,36 - 18,372 \frac{1}{2} \cdot 10^{-3} (1683 + 298) - \frac{30,43 \cdot 10^5}{1683 \cdot 298} \right] = \\ &= 44955 \text{ Дж} \approx 45 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Шаг второй. Температура 1683 K

С учетом затрат тепла на плавление кремния при температуре 1683 K изменение

энтальпии продуктов реакции составит

$$\Delta H_{1683} = \Delta H_I + 3 \cdot \Delta H_{npSi} = 449566 + 3 \cdot 46470 = 588976 \text{ Дж} \approx 589 \text{ кДж}$$

Шаг третий. Интервал 1683–2300 K

$$\begin{aligned} \Delta H_2 = 3 \int_{1683}^{2300} C_{PSi} dT + 2 \int_{1683}^{2300} C_{PAI_2O_3} dT = 3(2300 - 1683) \cdot 31,0 + 2(2300 - 1683)[109,36 + \\ + 18,372 \frac{1}{2} 10^{-3} (2300 - 1683) - \frac{30,43 \cdot 10^5}{2300 \cdot 1683}] = 236511 \text{ Дж} = 236 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Таким образом, при нагревании продуктов реакции до температуры 2300 K изменение энтальпии составляет

$$\Delta H_{2300} = \Delta H_{1683} + \Delta H_2 = 589 + 236 = 825 \text{ кДж},$$

что превышает тепловой эффект реакции, равный 637 кДж. Следовательно, искомая температура реакции находится в интервале 1683 – 2300K. Для её нахождения в первом приближении можно воспользоваться графическим способом (рисунок 1).

Образцы, высушенные в сушильном шкафу при температуре 453K, помещали в печь с температурой 1073K. После выравнивания температур образца и печи (около 6 минут) инициировали горение таблеткой железоалюминиевого термита.

$$C_{Al} : C_{SiO_2}$$

При стехиометрическом соотношении $C_{Al} : C_{SiO_2}$ равном 4:3, превращение исходных компонентов в продукты реакции составляет 80 %.

Результаты измерения скорости и температуры горения смеси $SiO_2 - nAl$ приведены на рисунке 2. В ходе наблюдений за процессом синтеза было установлено, что по мере уменьшения массовой доли оксида кремния в исходной смеси, фронт горения искривляется. Значение средней линейной скорости горения монотонно уменьшается с уменьшением содержания оксида. Как видно из рисунка 2, в данной системе температура горения при разных мольных соотношениях реагентов проходят через максимум. Максимум

$$\frac{[Al]}{[SiO_2]} = 1,8$$

температуры горения при соотношении компонентов

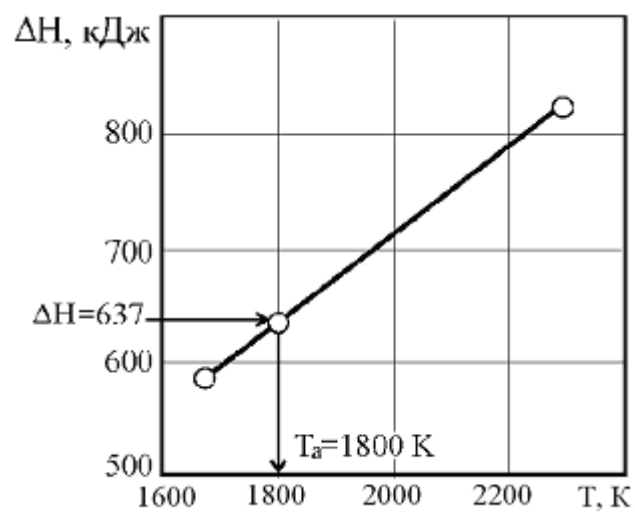


Рисунок 1 - Оценка адиабатической температуры горения графическим методом. Ответ: 1800 K.

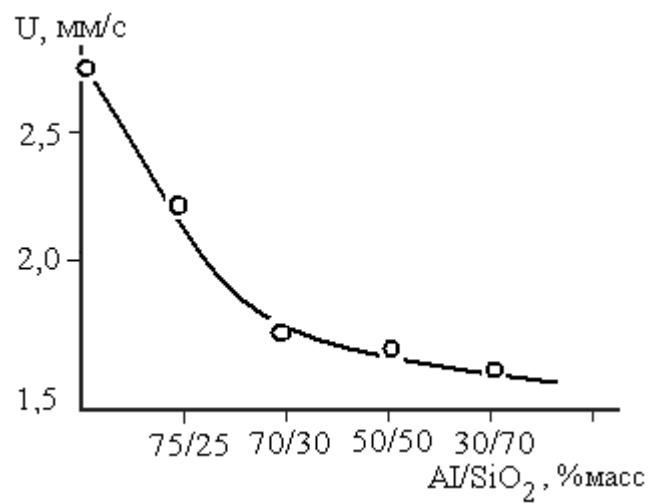
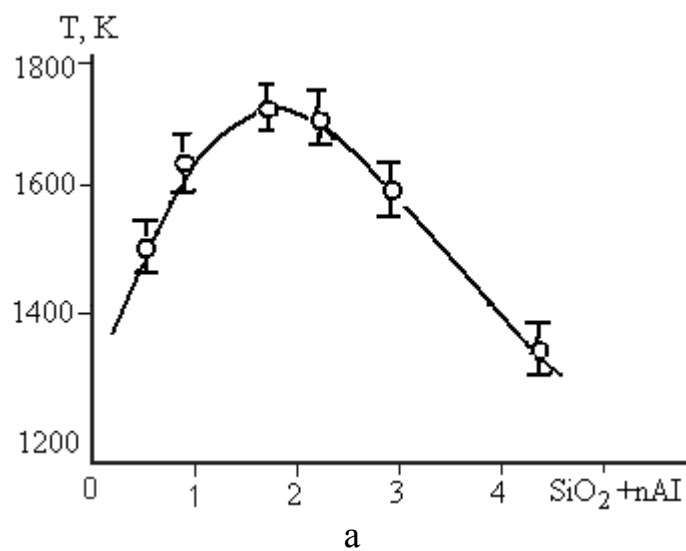


Рисунок 2 - Зависимость температуры (а) и скорости горения (б) смеси
от соотношения компонентов SiO₂:Al

Максимальная температура горения, как следует из результатов термодинамического расчета системы диоксида кремния и алюминия (SiO₂ и Al), достигается при соотношении компонентов SiO₂:Al = 1,85 и равна 1730°C. Экспериментально измеренная температура горения для такой системы лежит в пределах от 1600 до 1700°C, что указывает на условия протекания реакции синтеза в волне горения, приближенные к адиабатическим (незначительные теплотери из зоны реакции).

Превышение температуры горения границы плавления алюминия означает, что в реакцию синтеза алюминий вступает в расплавленном состоянии. После окончания процесса СВС, который распространяется в виде волны горения по всему изделию и характеризуется малыми временами протекания и высокими температурами в зоне реакции взаимодействия компонентов (1600-1800°C), осуществляется постепенный сброс температуры в печи и полное остывание образца.

При СВС в системе в атмосфере воздуха одновременно в волне горения возможно протекание нескольких окислительно-восстановительных реакций:

а) протекание реакций восстановления



б) протекание реакции окисления:



Возможно, что при низкой температуре (в зоне прогрева) стадийный процесс, первоначально начавшийся между реагентами, находящимися в твердом состоянии, переходит в реакцию с участием жидкой фазы. Появление жидкой фазы ускоряет массообменные процессы, поэтому кинетические характеристики реакции резко возрастают. Реакции, приводящие к конечным продуктам, имеют вид



Продукты диспропорционирования SiO_2 и Al_2O_3 конденсируются в зоне реакции, образуя фазы SiO_2 , Al_2O_3 , кремниевые алюминиевые корольки. Рентгенофазовый анализ показал, что при молярном соотношении реагентов (n) равном 2 моля, продуктами реакции являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, металлический Si и Al.

Формирование конечного продукта горения завершается уравнениями реакций (6, 7), которые не влияют на скорость реакции. Лимитирующими реакциями многостадийного процесса, определяющими скорость горения, являются быстрые реакции (2 – 3).

Оценим величину эффективной энергии активации горения смеси $\text{SiO}_2 - n\text{Al}$ по данным рисунка 2 по известной формуле:

$$E = \frac{2R \cdot \Delta\Phi_1 \cdot \Delta\Phi_2}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)} \ln \left(\frac{U_2}{U_1} \right)$$

Расчет дал значение эффективной энергии активации горения смеси $\text{SiO}_2 - n\text{Al}$, равное 141,5 кДж. Малая энергия активации приводит к относительно большой скорости горения.

Кривые зависимости скорости и температуры горения не имеют взаимнооднозначного соответствия и свидетельствуют о том, что горение системы $\text{SiO}_2 - n\text{Al}$ имеет сложную многостадийную структуру и может быть описано химическими уравнениями (2 – 7).

Для СВС-систем, в которых один из компонентов вступает в реакцию синтеза в виде расплава, экспериментально установлено, что расплав под действием капиллярных сил растекается по поверхности частиц компонента, находящегося в твердом состоянии. Это явление носит название капиллярного растекания. Учет капиллярного растекания приводит к пониманию того, что движущей силой СВС в системах с участием и является взаимодействие твердых частиц (например, SiO_2 , температура плавления двуокиси кремния составляет 1713°C) с расплавом алюминия.

Таким образом, проведен расчет адиабатических температур горения и выхода продуктов реакции от мольного соотношения исходных реагентов в системе на основе алюминия и оксида кремния. По данным расчетов кривые зависимости скорости и температуры горения не имеют взаимнооднозначного соответствия и свидетельствуют о том, что горение системы, $\text{SiO}_2 - n\text{Al}$ имеет сложную многостадийную структуру. Предложен возможный механизм протекающих реакций.

2 Изучение физико-химических закономерностей фазовых и структурных превращений при горении в системе реагирующих компонентов на основе оксидов хрома (VI, III) и алюминия

Поиск и создание композиционных огнеупорных материалов высокого качества возможно лишь после проведения комплексного физико-химического исследования их свойств и процессов, происходящих в исходных компонентах и их смесях при различных температурах. В данном разделе нами поставлена цель, определить какие физико-химические процессы определяют фазовый состав и структуру конечных продуктов и как они протекают при горении шихты, содержащих оксиды хрома (VI и III) и Al.

2.1 Изучение влияния свойств алюминиевого порошка на воспламеняемость шихты

Все процессы СВС относятся к разряду гетерогенных, т.е. скорость реакции и тепловыделения пропорциональны удельной поверхности реагентов. Следовательно, чем меньше размер частиц компонентов смеси СВС, тем выше скорость процесса. Известно [96-100], что протекание СВС огнеупорных материалов сильно зависит от природы используемых марок алюминия – от дисперсности меняются температура воспламенения шихты и характеристика процесса горения. Удельная поверхность частиц является самостоятельным термодинамическим параметром системы, изменение которого вызывает соответствующие изменения других равновесных свойств системы.

В настоящей работе нами использованы три марки алюминия: АПВ, АКВ, АСД-1 и ПА-4 с различной дисперсностью (от 10 до 180 мкм). Установлено, что при использовании в качестве восстановителя алюминия марок АПВ и АКВ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза не наблюдается. Поэтому образцы готовились из оксида хрома (III) чистотой 99,0% с дисперсностью до 12,5 мкр (ТУ-6-09-4272-84) и алюминия двух марок: АСД-1 и АП-1, т.е. одной чистоты и разной дисперсности (20 и 180 мкм соответственно).

По данным химического анализа доля активного алюминия составляет 98% масс. Данные анализа приведены в таблице 2. наиболее мелкодисперсным и однородным по гранулированному составу является порошок АСД-1, свыше 84% его массы составляют частицы диаметром 14-21 мкм. Наиболее грубодисперсные порошки АПВ и АКВ имеют наибольший разброс частиц по размерам. Основная масса проб, около 70% в обоих случаях, приходится на частицы размером от 80 до 350-400 мкм.

Однако остальные 30% распределены неодинаково: в АКВ их составляют в основном крупные частицы диаметром от 350 до 700 мкм; в АПВ на долю этой фракции приходится менее 1 % массы и почти 23 % - на долю мелких частиц размером до 80 мкм.

Таблица 2 – Данные химического анализа порошков алюминия

Марка алюмини	Химический состав, % (масс.)
------------------	------------------------------

я	A 1	Al ₂ O 3	Ti	Fe	Cu	Zn	Pb	Sn	Ni	Mn	Si
АСД-1	9 8	1,9	0,0 1	-	-	-	-	-	-	-	-
ПА-4	9 8	11,6	-	0,1 1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-
АПВ	9 2	-	-	-	≤5,0 *	≤3,0 *	≤0,7 *	≤2,0 *	≤2,0 *	-	≤5,0 *
АКВ	9 7	2,5	-	0,0 7	0,00 4	0,01	0,01	0,1	0,01	0,00 1	0,06

Примечание - * Данные ГОСТ 295-60 на вторичный алюминий и ЦТУ 24-58 на сплав АЦВ, являющиеся сырьем для получения АПВ

Наиболее мелкодисперсным и однородным по гранулированному составу является порошок АСД-1, свыше 84 % его массы составляют частицы диаметром 14-21 мкм. Порошок ПА-4 по дисперсности занимает промежуточное положение (таблица 3).

С помощью электронной микроскопии получены данные о морфологии порошков алюминия (рисунок 3) АСД-1, ПА-4 и АПВ. Все три образца имеют вид отдельных единичных сферических частиц или небольших агрегатов. Поверхность частиц в препаратах, полученных сухим напылением, покрыта тончайшими образованиями, размеры которых колеблются в интервале от 0,1 до 1,0 мкм.

Таблица 3 – Дисперсность порошков алюминия разных марок

Марка	Количество частиц, % масс							
	10-25 мкм	30-60 мкм	60-80 мкм	80-100 мкм	100- 150 мкм	150- 200 мкм	200- 300 мкм	300- 500 мкм
АСД	80-83							
ПА-4	3-5	35-38	35-40	35-40	20-25	10-15		
АКВ		3-5	3-5	43-45	20-23	8-10	23-25	23-25
АПВ	3-6	4-6	8-10	20-25	20-25	20-30	20-30	20-25

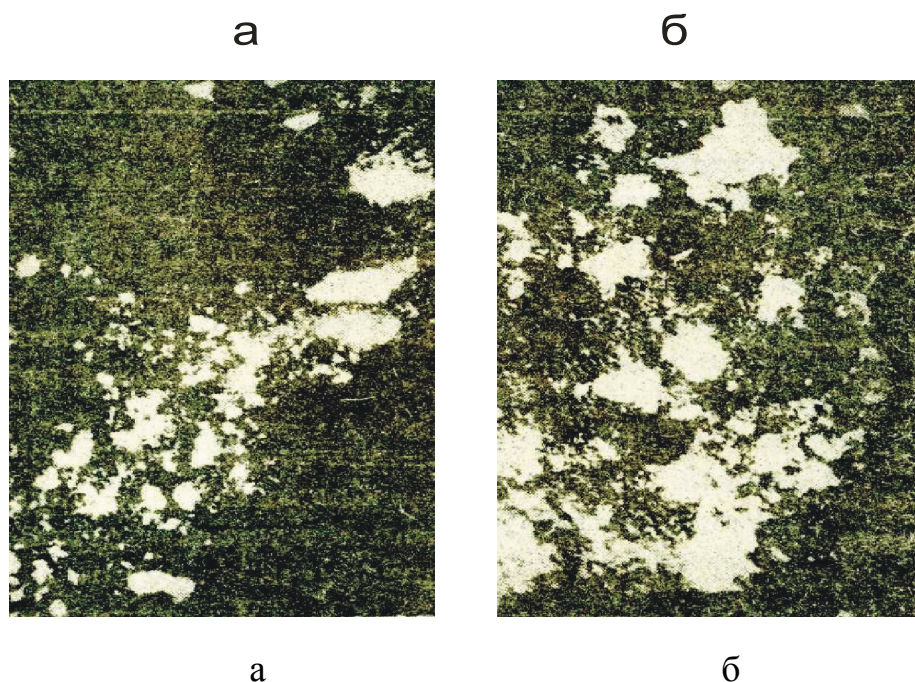
В качестве базового был выбран модельный состав 85 % (масс.) Cr_2O_3 (с массовой долей оксида хрома (III) не менее 99%) и 15% (масс.) порошкообразного металлического алюминия исследованных марок. Форма образцов в виде цилиндра высотой 20 мм и диаметром 20 мм.

При использовании в качестве восстановителя алюминия марок АПВ и АКВ самораспространяющегося высокотемпературного синтеза не наблюдается. Замена их на более дисперсные и чистые марки ПА-4 и АСД-1 позволила возбудить СВС как в образцах, полученных при прессовании из сухой смеси, так и с добавлением воды. Содержание активного металла и количество примесей, присутствующих в исходном алюминиевом порошке, могут оказывать влияние на процесс горения. Если принять, что степень завершенности реакции горения пропорциональна массовой доле активного алюминия в порошке, то с учетом данных работы [31] можно подсчитать отклонения экспериментально полученных значений температур в зоне горения от теоретически рассчитанных. За счет этого фактора снижение температуры горения при использовании алюминия марки АПВ составляет 100-120°C, а для марок алюминия ПА-4 и АСД - 35-30°C.

На дериватограммах исследованных составов имеются эндоэффекты, связанные с плавлением алюминия в случае марки АПВ при максимальной температуре 675°C, а для ПА-4 и АСД при температурах 640 и 625°C соответственно. Максимальная температура экзоэффекта алюмотермической реакции при работе с алюминием марки АПВ приходится на 960°C, при переходе к ПА-4 и АСД она снижается до 920 и 900°C соответственно. Наблюдаемые закономерности некоторого снижения температуры плавления и затруднения металлотермического твердофазного превращения связаны с различной дисперсностью алюминия. Увеличение дисперсности приводит к уменьшению локализации и энергетики протекающих процессов в связи с равномерным их распределением.

При определении прочности на сжатие, независимо от марки алюминия, были получены наибольшие значения σ -сжатия, порядка 2-7 МПа. Невысокие прочностные свойства материала объясняется хорошо развитой пористой структурой (рисунок 4).

Поры чрезвычайно разнообразны по размерам и форме - от малых и средних, обычно округлых диаметром 20-200 мкм, до крупных каналообразных разветвленных порядка 1 мм, которые, сливаясь при высоких температурах СВС, образуют обширные пустоты, как правило, внутри объема образца за счет увеличения удельной плотности материала при реакции синтеза.



a – увеличение 50; *б* - увеличение 500 раз.

Рисунок 4 - Микросложение образцов после СВС в системе (15 % Al+85 % Cr₂O₃)

В связи с тем, что в промышленности при проведении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в основном применяют алюминий марки АПВ, было необходимо определить нижний концентрационный предел для протекания СВС по содержанию алюминия (АПВ) и зависимость воспламеняемости шихты от его дисперсности в системе Al–Cr₂O₃.

Порошок алюминия был просеян через сита и разделен на фракции по гранулометрическому составу: первая фракция до 80 мкм, вторая - до 200 мкм. Содержание алюминия варьировали от 15,0 до 35,0 % (масс.), т.е. до и после стехиометрического соотношения - 28,5 % (масс.). Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Воспламеняемость смеси Al–Cr₂O₃ при различных значениях дисперсности и содержания алюминия марки АПВ

Дисперсность	Содержание Al, %							
	15,0	16,5	18,0	21,0	24,0	28,5	30,0	35,0
- до 80 мкм	-	+	+	+	+	+	+	+
- до 200 мкм	-	-	+	+	+	+	+	+
- исходный	-	-	-	-	-	-	-	-
Примечание: «+» - СВС прошел; «-» - СВС не прошел.								

Из таблицы видно, что минимально необходимое для начала синтеза содержание алюминия определяется дисперсностью порошка. Согласно расчетам, учитывающим количество активного металла в алюминиевом порошке марки АПВ в сопоставлении с марками ПА-4 и АСД-1, нижний уровень процентного содержания непросеянного АПВ, необходимого для воспламенения, должен располагаться ниже зафиксированного (35%), вблизи 21 %, если основная роль принадлежит чистоте исходного алюминия, а не его дисперсности.

Важным свойством огнеупорного материала является показатель огнеупорности, который определяется фазовым составом полученного материала. Установлено, что в зависимости от количества алюминия в системе $\text{Al}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ происходит изменение фазового состава конечного продукта СВС. Так, по данным петрографического и рентгенофазового анализов, при содержании 15 % алюминия образцы состоят из двух микроскопически различимых фаз (рисунок 4), одна из которых, занимающая большую часть объема, мелкодисперсна и микростроение ее практически не зависит от марки алюминия и представляет собой смесь двух твердых растворов Al_2O_3 и Cr_2O_3 , различающихся своей концентрацией. Другая фаза - выделения металлического хрома, распределение и дисперсность которых чувствительны к условиям приготовления и охлаждения образцов после синтеза. При увеличении содержания Al до 35 % в пробе отмечается большое количество монофазы металлического хрома, почти чистой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и присутствуют два твердых раствора, но уже на основе Cr_2O_3 и Al_2O_3 .

Однако, как видно из диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ [81–89], температура плавления твердых растворов понижается с возрастанием количества в них оксида алюминия, что проявляется в понижении огнеупорности синтезированного материала.

Итак, исходя из результатов проведенных экспериментов в отношении осуществления СВС-процесса в системе $\text{Al}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, можно сделать следующие выводы:

- положительную роль в осуществлении СВС-процесса играют высокая дисперсность и чистота алюминия, входящего в шихту. Основным определяющим фактором, влияющим на протекание реакций синтеза в системе $\text{Al}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, в пределах условий проведенного эксперимента, является дисперсность алюминиевого порошка. Наиболее оптимальным является порошок с дисперсностью не более 200 мкм;

- экспериментально показано, что для протекания СВС-процесса в системе $\text{Al}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, с уменьшением дисперсности алюминия, необходимо увеличение его количества. Установлено, что повышение концентрации алюминия в шихте приводит к изменению фазового состава конечных продуктов. Это в свою очередь может отрицательно сказаться на их огнеупорности.

2.2 Закономерности автоволнового горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Al}$ в различных режимах

При изучении СВС-процессов важное значение имеет изучение закономерностей процесса горения. В данном разделе представлены результаты экспериментального исследования закономерностей горения при тепловом стимулировании реакции в смеси $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$. В экспериментах определялись: средняя линейная скорость горения, полнота выхода оксидной и металлической фаз, глубина разброса продукта в процессе горения. Динамика изменения температуры при нагреве и в процессе горения определялась термопарами из сплава ВР5/20. Сигнал от термопар фиксировался с помощью АЦП – платы L-761 и обрабатывался на ПК.

Для исследования продуктов синтеза в работе были использованы химический, рентгенофазовый, локальный рентгеноспектральный и металлографический методы анализа.

Для проведения опытов была выбрана порошковая смесь $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Al}$:

а) стехиометрического состава:

шихта $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ 73:27 = 100 г., алюминий марки АСД-1,
форма – графит, L – 100 мм, Ø – 40.0 мм.

б) в избытке окислителя: Cr_2O_3 85% масс. и Al- 15%масс.

Для понимания механизма СВС-процессов необходимо знать, с какой скоростью и по каким законам выделяется тепло в волне горения. Для этого необходимо иметь информацию о кинетике химических реакций при высоких температурах.

Скорость тепловыделения принято оценивать на основе зависимости скорости волны от температуры горения, а также путем обработки термограмм горения и электротеплового взрыва.

Исследования проводились при атмосферном давлении на воздухе. Экспериментальные исследования процесса горения показали, что в зависимости от величины темпа и температуры нагрева смеси можно выделить 3 области: 1) синтез во фронтальном режиме, 2) тепловой взрыв и 3) самовоспламенение смеси. Исследование в 1-ой области проводилось при начальном подогреве смеси от комнатной до 300°C. Зависимости максимальной температуры синтеза и скорости горения от плотности и величины начального подогрева для этой области приведены на рисунках 5 и 6.

Основным условием для организации синтеза в режиме теплового взрыва (область 2) является равномерное распределение температуры по любому сечению смеси, температура на поверхности и в центре должна быть одинакова [110-114]. Исследование зависимости градиента температур в образце велось в зависимости от темпа нагрева смеси. Экспериментально определенный профиль температуры при максимально допустимом темпе нагрева смеси приведен на рисунке 5.

При увеличении темпа нагрева смеси температура в центре образца значительно отличалась от температуры на поверхности, и самовоспламенение смеси происходило не в геометрическом центре образца. Для исследования процесса синтеза в области 3 образец помещался в прогретую печь, а темп

нагрева смеси лимитировался температурой окружающей среды. Анализ профиля температур показал, что при фронтальном режиме максимальное значение скорости горения (рисунок 5) меньше, чем для режима самовоспламенения (рисунки 6, 7) смеси. Типичный график зависимости профиля температуры от темпа нагрева смеси представлен на рисунке 8.

Объяснением этого факта может служить как увеличение температуры окружающей среды (снижение теплотерь при синтезе) так и то, что при режиме самовоспламенения фронт горения начинается на периферии и сходится к центру смеси: в результате термопара, расположенная в центре показывает большее значение, чем для фронтального режима горения. Максимальное же значение температуры, зафиксированное в ходе экспериментальных исследований, соответствует режиму теплового взрыва.

Экспериментальные исследования процесса горения показали, что для фронтального режима горения зависимости скорости горения и фазоразделения от начальной плотности имеют одинаковый вид. Эти зависимости (рисунки 5-8) согласуются с конвективно-кондуктивным механизмом горения «безгазовых» систем, предложенным Б.С. Сеплярским [111].

В предложенной модели процесса скорость горения (скорость проникновения расплава в исходную шихту) определяется как перепадом давлений примесных газов перед и за слоем расплава, так и величиной капиллярного давления.

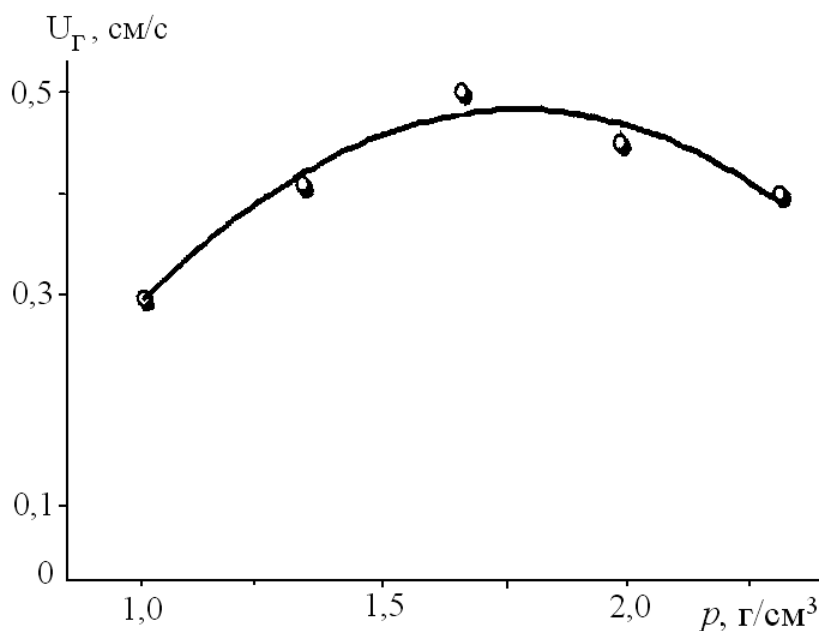


Рисунок 5 – Зависимость скорости горения (U_{Γ} , см/с) от начальной плотности смеси (p , г/см³)

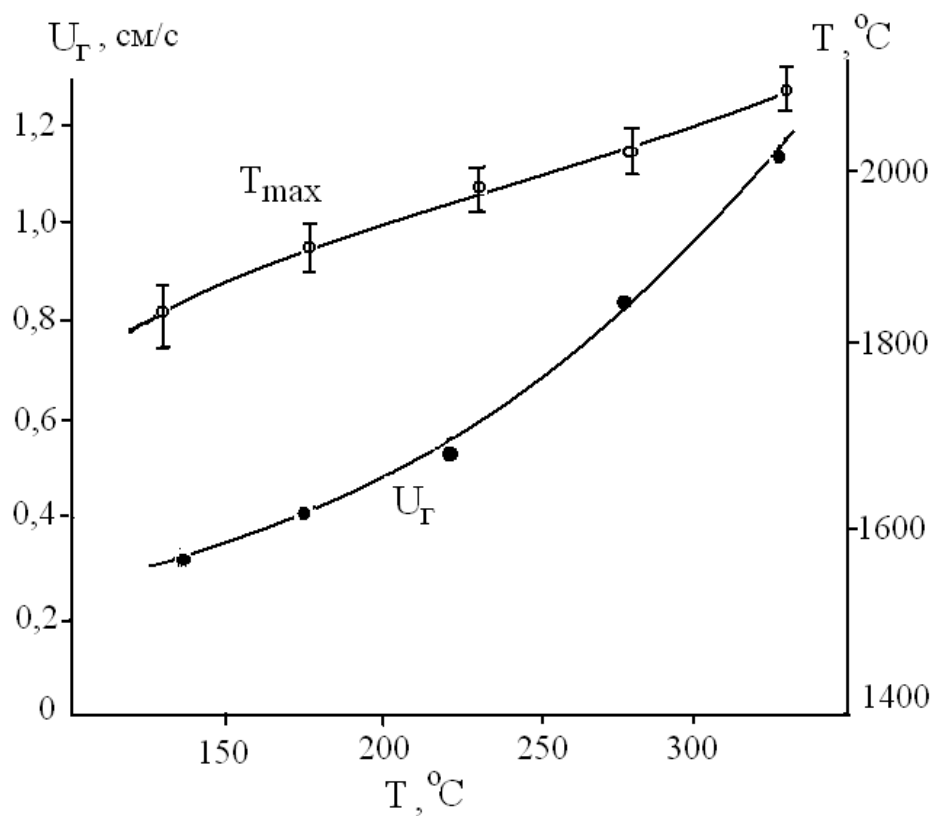


Рисунок 6 – Зависимость скорости горения и максимальной температуры синтеза от температуры смеси

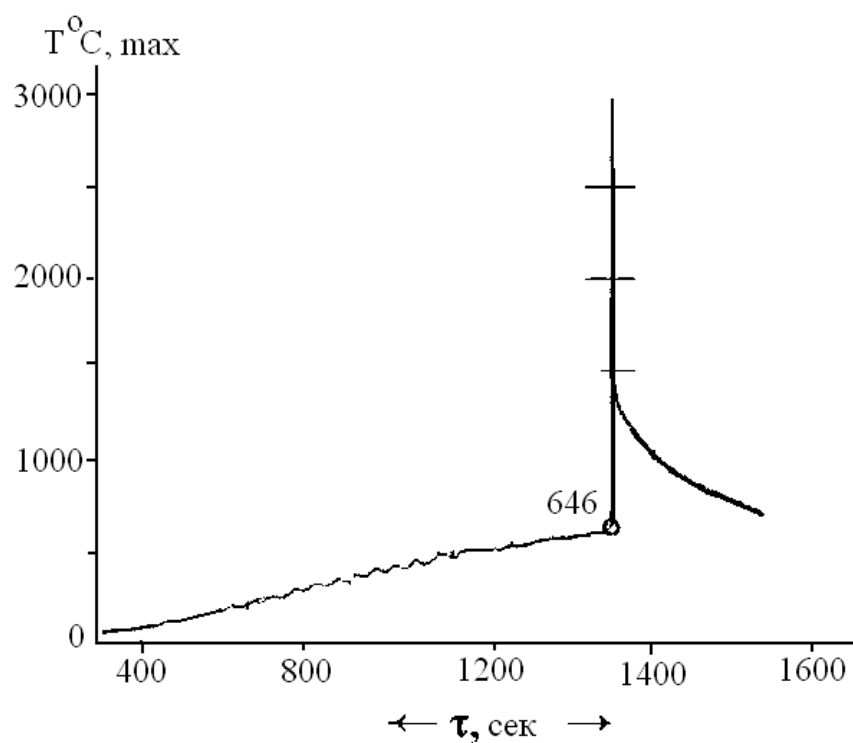


Рисунок 7 – Влияние темпа нагрева шихты на температуру начала синтеза в режиме теплового взрыва (термопара (BP5/20) расположена в центре реакционной смеси)

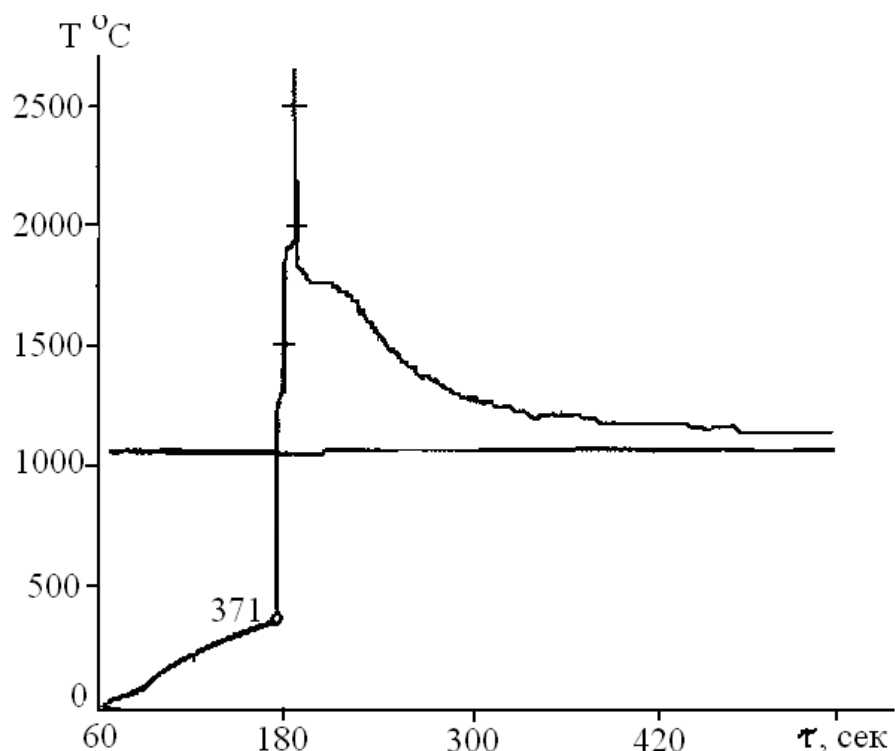


Рисунок 8 - Влияние темпа нагрева шихты на температуру начала синтеза в режиме самовоспламенения (термопара (BP5/20) расположена в центре реакционной смеси)

Таким образом, можно предположить, что при увеличении начальной плотности смеси с одной стороны увеличивается капиллярное давление за счет снижения радиуса пор, а с другой - увеличивается давление примесного газа перед слоем расплава, (изменение перепада давлений). Тем самым конкуренция указанных выше факторов приводят к возникновению максимума на зависимостях полноты фазоразделения и скорости горения от начальной плотности смеси. В пользу этого предположения также свидетельствует и наличие заметного количества примесного газа, выделяющегося в процессе горения смеси.

После завершения процесса горения, в жидких продуктах под действием силы тяжести происходит разделение фаз - тяжелая (металлическая) оседает, легкая (оксидная Al_2O_3 - Cr_2O_3) всплывает.

В качестве технологической характеристики процесса принято рассматривать глубину фазоразделения, при этом ее расчеты вести следующим образом:

$$W_{\phi} = \frac{M_{см} - M_{окс}}{M_{см}} \cdot 100\%, \quad (8)$$

где $M_{см}$ – масса смеси, $M_{окс}$ – масса оксидного слитка.

Полнота выхода оксидного слитка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ рассчитывается из закона сохранения масс. При отсутствии взаимодействия атмосферы газовой среды с реакционной массой полнота выхода оксидного слитка определяется уравнением:

$$W_{\text{фокс}} = 100\% - (\eta_{\text{ф}} + \eta_{\text{д}}), \quad (9)$$

где $W_{\text{ф}}$ – глубина фазоразделения, $W_{\text{д}}$ – величина диспергирования.

Для фронтального режима горения смеси было установлено, что величина фазоразделения зависит так же от начальной плотности смеси. Расчет этой величины велась по формуле:

$$W_i = \frac{M_{np}}{M_{pac}} 100\%, \quad (10)$$

где M_{np} – практическое значение массы металлического слитка, M_{pac} – расчетное значение массы металлического слитка.

Расчеты полноты восстановления элемента (W_i) в ходе реакции велась по формуле:

$$W_i = \frac{M_{\text{ивосс}}}{M_{\text{ioоб}}} \cdot 100\%, \quad (11)$$

где i – рассматриваемого элемента, M_i – масса элемента, восстановленного в ходе реакции, рассчитывается исходя из данных химического и фазового анализа продуктов синтеза и масс слитков. $M_{\text{ioбц}}$ – общая масса элемента до начала реакции.

В случае полного фазоразделения (отсутствие металлической фазы в оксидном слитке) она вычисляется произведением массового содержания элемента в металлическом слитке (по данным химического анализа) на массу металлического слитка. Разность начальной массы смеси и глубины диспергирования позволяет получить значение $M_{\text{ид}}$:

$$M_{\text{ид}} = M_{\text{см}} - W_{\text{д}},$$

где $M_{\text{см}}$ – начальная масса смеси, $W_{\text{д}}$ – глубина диспергирования.

Зависимость величины фазоразделения от начальной температуры и полноты фазоразделения от начальной плотности смеси представлены на рисунках 9 и 10 соответственно. Полнота восстановления элементов из оксида Cr_2O_3 в ходе реакции представлена на рисунке 11.

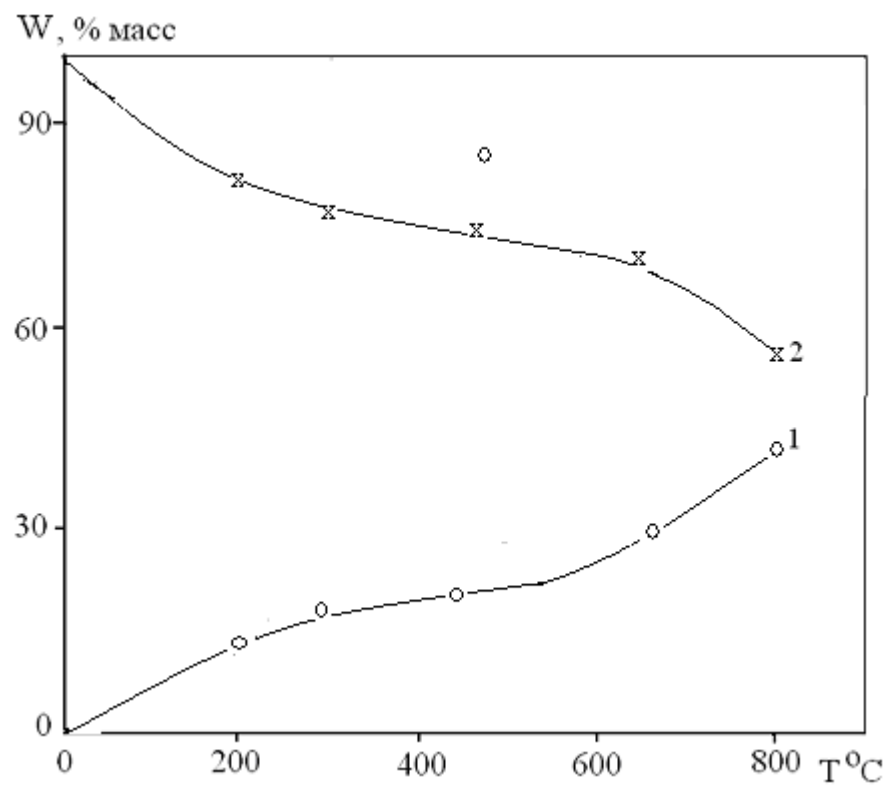


Рисунок 9 – Зависимость величины полноты фазоразделения W_ϕ (1) и выхода оксидной $W_{\text{фокс}}$ (2) фазы системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}$ от температуры

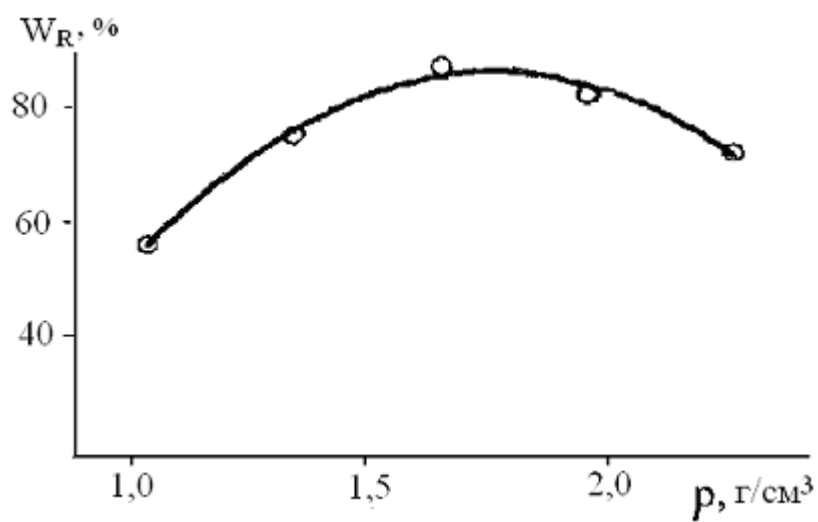


Рисунок 10 – Зависимость полноты фазоразделения (W_ϕ) от начальной плотности смеси.

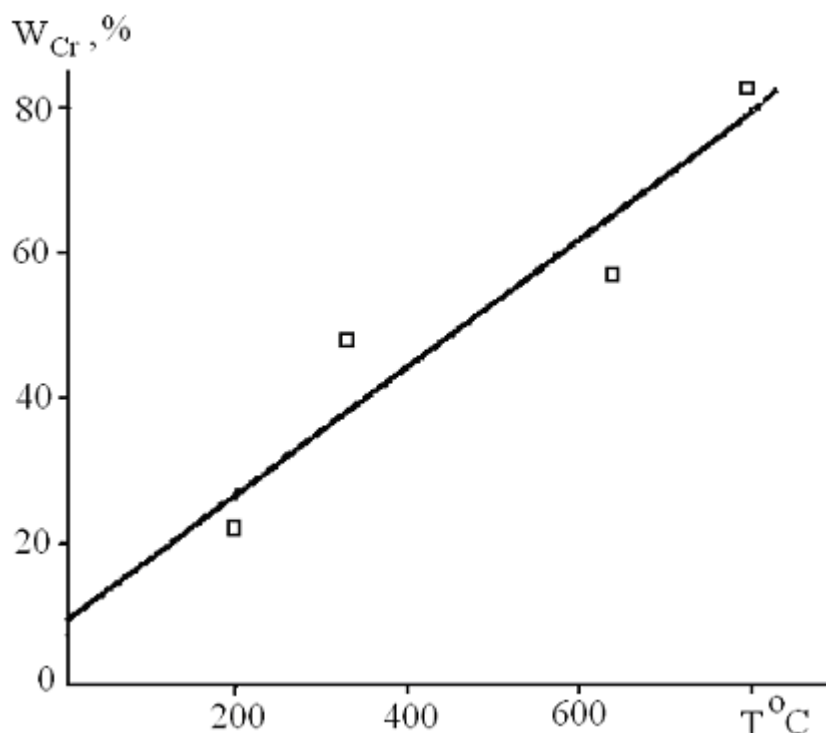


Рисунок 11 - Зависимость полноты восстановления Cr из оксида в ходе реакции от температуры

Наблюдения за процессом синтеза из смеси $Cr_2O_3 + 2Al$ показали, что при горении выделяется газовая фаза. С учетом данного факта количественная оценка глубины потери массы вещества вследствие газообразования и разбрызгивания велось по формуле:

$$W_{\partial} = \frac{M_n - M_{np}}{M_n} \cdot 100\%, \quad (12)$$

где M_n – начальная масса смеси, M_{np} – масса продуктов синтеза.

Расчеты этого параметра показали, что во всем изученном интервале температур потеря массы составляет величину менее 1% масс.

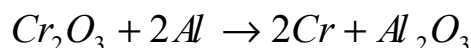
2.3 Изучение закономерностей формирования состава и структуры при горении в системе $Al-Cr_2O_3$

Исследования показали, что в волне горения смесь исходных реагентов претерпевает ряд физических и химических превращений. Согласно модели этих процессов по литературным данным [44-47, 117, 118-125], после плавления исходного оксида (Me_xO_y) образуется сплошная среда, в которой распределены капли Al и частицы неметалла. В зоне химического превращения капли и

частицы взаимодействуют с исходным окислом независимо. Затем, после образования между ними «мостика» из Al_2O_3 , протекают обменные реакции.

При горении смеси во фронте одновременно протекает несколько окислительно-восстановительных реакций. Взаимодействие восстановленного металла с неметаллами и полнота протекания этих процессов в значительной степени определяют химический состав конечных продуктов синтеза [112-116].

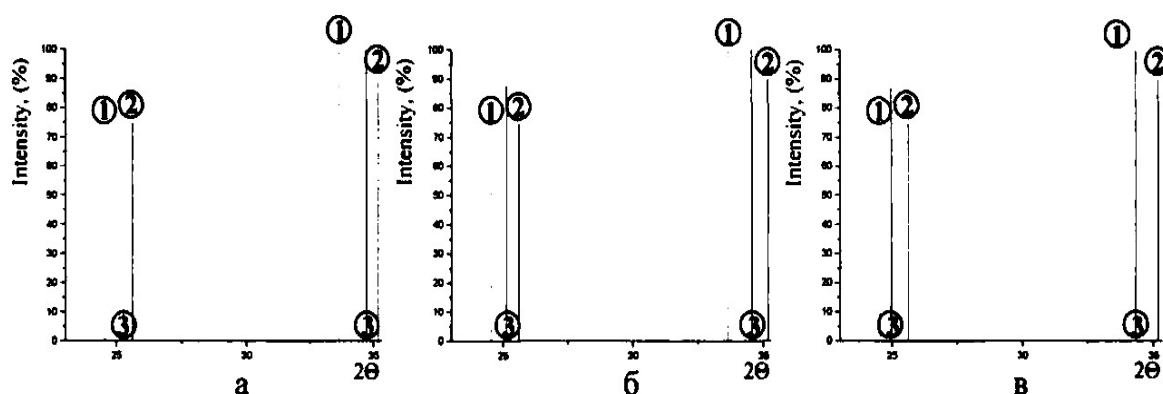
Принято, что горение оксида хрома (III) с алюминием идет по реакции:



В результате должен быть получен материал, состоящий из индивидуальных фаз Cr, Al_2O_3 и Cr_2O_3 . По данным проведенного рентгенофазового анализа продуктов высокотемпературного синтеза установлено, что синтезированный материал состоит из Al_2O_3 и Cr_2O_3 , образующих два твердых раствора, и металлической фазы (хром).

На рисунке 12 (а, б) приведены диаграммы состояния указанных систем, позволяющие наглядно представить, какие фазовые изменения могут происходить в синтезируемом материале при высоких температурах.

Согласно рентгенограммам (рисунок 12), в некоторых образцах присутствует также небольшое количество избыточного Cr_2O_3 . Первый твердый раствор имел параметры кристаллической решетки $a = 4,901 \pm 0,005 \text{ \AA}$, а второй - $a = 4,846 \pm 0,005 \text{ \AA}$, и $c = 13,247 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Анализ полученных данных показывает, что при увеличении содержания оксида хрома в составе шихты, пики на рентгенограммах конечного продукта смещаются в сторону эталонного образца (Cr_2O_3).



Буквами а, б, в – обозначены дифрактограммы твердых оксидных растворов состава – 65/35, 50/50, 35/65 (Al_2O_3/Cr_2O_3) соответственно. Цифрами обозначено: 1- дифрактограмма Cr_2O_3 (JCPDS -34-198); 2 – дифрактограмма Al_2O_3 (JCPDS -10-173); 3 – дифрактограмма исследуемого образца.

Рисунок 12 – Штрих-дифрактограммы образцов синтеза

Как следует из полученных данных количественное содержание первого и второго твердого раствора примерно одинаково. Линии первого из них уширены относительно линии второго раствора (рисунок 12а,б). Твердым растворам с такими параметрами отвечает содержание в них Al_2O_3 соответственно 20 и 60 % [126, 127].

Получение синтезированных образцов такого фазового состава можно проанализировать с помощью известных двойных диаграмм состояния $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ [122,123] (рисунок 13).

Полного совпадения температур солидуса и ликвидуса и количества образующих фаз по равновесным диаграммам состояния для экспериментально полученного материала, скорее всего не должно быть, так как фазообразование при высокотемпературном синтезе протекает в неравновесных условиях (высокоскоростной нагрев при воспламенении и быстрый спад температур по мере прохождения волны последовательно в слоях толщиной около 1 мм) [126].

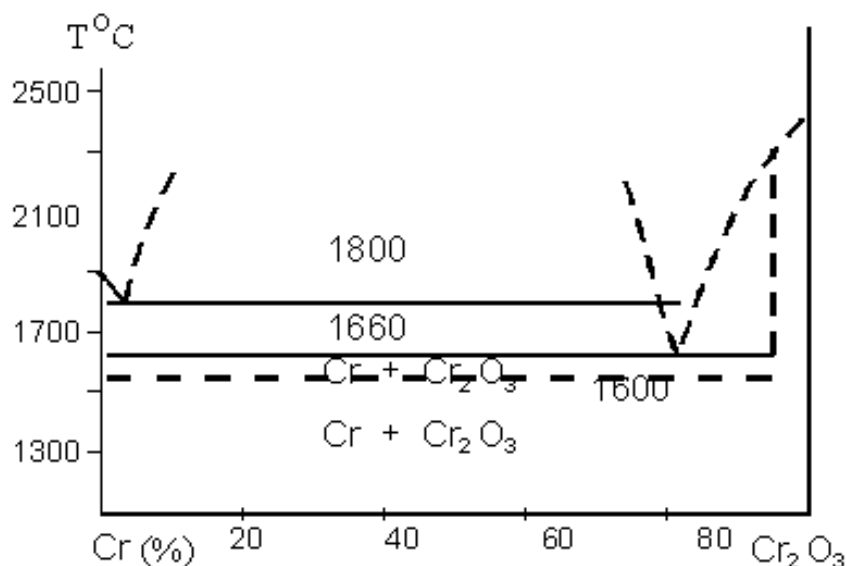


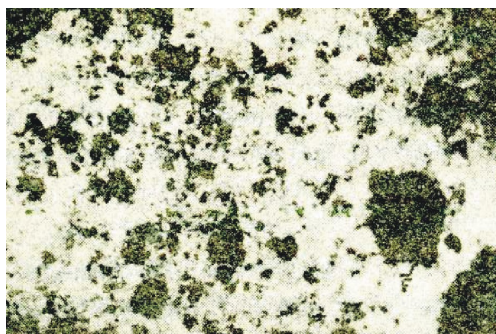
Рисунок 13 - Равновесные диаграммы состояния систем $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Образование твердых растворов в результате горения смеси порошков Cr_2O_3 и Al свидетельствует о том, что в процессе восстановления хрома параллельно идет взаимодействие его с непрореагировавшим Cr_2O_3 , так что состояние системы соответствует области монотектического расслоения (рисунок 14а). В двух жидких или, точнее для нашего случая, квазижидких (так как система неравновесная) растворах $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$, одновременно идет растворение разного количества Al_2O_3 в соответствии с диаграммой непрерывного ряда твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$.

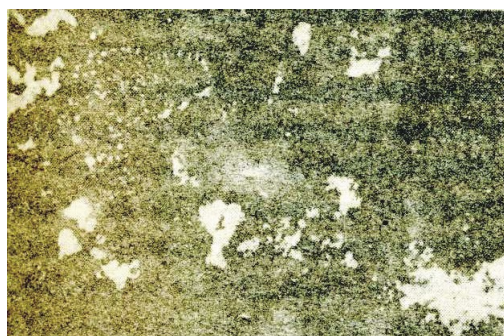
Уширение линий твердого раствора, то есть с меньшим количеством Al_2O_3 относительно линий второго, возможно, связано с дефектностью решетки или с малыми размерами блоков когерентного рассеяния, вызванными

кристаллизацией с высокими скоростями из более высокотемпературной области, что соответствует кривой солидуса на диаграмме состояния.

Структура образца после прохождения синтеза при визуальном осмотре может быть охарактеризована как пористая, губчатого строения. Большое количество пор в поверхностных слоях образца сменяется пустотами внутри его, занимающими большую часть объема.



а



б



в



г



д

а, б – алюминий марки ПА-4, *в* – марки АСД; *а – в* – образцы, приготовленные из сухой смеси порошков; *г – д* – с добавлением воды. Фазы: 1 – Cr, 2 – твердый раствор Al_2O_3 в Cr_2O_3 , 3 – поры; увеличение: *а* – 50 раз, *б – д* – 500 раз.

Рисунок 14 – Микроструктура сплава, полученного при СВС Cr_2O_3 с 15% Al

Петрографический анализ синтезированного материала показал наличие крупных локальных образований восстановленного хрома и мелкие выделения его, которые образовались в процессе формирования смеси твердых растворов (рисунок 14а-д). Микросложение этих твердых растворов представляет собой связанные между собой волокна и пластины. При использовании для синтеза более мелкодисперсного порошка алюминия марки АСД-1 получается более мелкокристаллическая, более однородная структура (рисунок 14 в).

Отличительной особенностью образца, сформированного из предварительно увлажненной смеси порошков, является также повышение однородности структуры (рисунок 14 г,д) и отсутствие, судя по результатам рентгенофазового анализа, непрореагировавшего оксида хрома (III). Следовательно, затворение смеси порошков водой при прессовании из них образцов, обеспечивает более тесный контакт между частицами шихты и в результате более полное развитие процесса высокотемпературного синтеза.

На основании выше представленных диаграмм состояния (рисунок 13) может быть также дана общая характеристика свойств полученного материала. Естественно, что, прежде всего он должен отличаться высокой огнеупорностью, поскольку температура плавления составляющих его фаз превышает 1950°C, а для твердых растворов с зафиксированным количеством растворенного Al_2O_3 – не ниже 2200°C [126]. Концентрация выделенного металлического хрома в отдельных локализованных участках, окруженных твердым раствором, позволяет предполагать, что переход его в жидкое состояние по достижении 1950°C не должен вызывать резкого размягчения всего материала в целом.

Таким образом, в результате реакции горения смеси нестехиометрического состава порошков Al (15 %) с Cr_2O_3 на воздухе в печи с нагревом не выше 1000°C синтезируется материал, фазовый состав которого помимо металлического хрома характеризуется наличием двух твердых растворов.

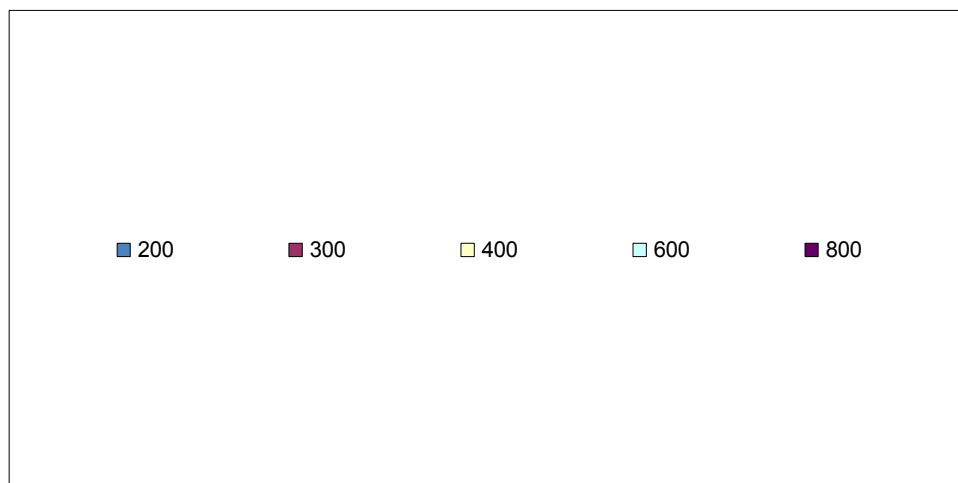
Рассмотрим теперь полноту восстановления элементов в стехиометрической смеси $Cr_2O_3 + Al$ после горения. При отсутствии участия атмосферы в ходе процессов, протекающих в смеси, конечные продукты состоят только из того количества элементов, которые входили в состав шихты. В этом случае распределение элемента происходит между оксидной, металлической и газовой фазой. Для количественной оценки распределения элемента используется величина полноты восстановления, отнесенная к общей массе элементов в исходной смеси:

$$a_i = \frac{m_i}{\sum_i^n m_i} W_i, \quad (13)$$

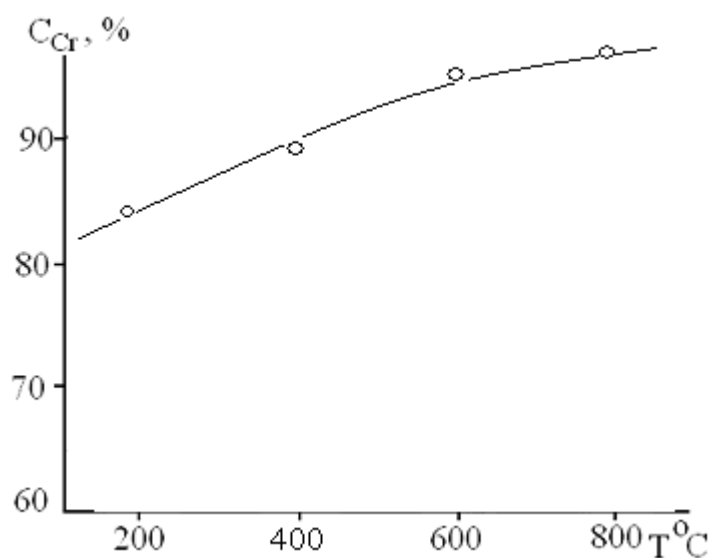
где n – количество элементов в смеси, m_i – масса i -того элемента в исходной смеси, W_i – полнота восстановления i -того элемента.

Результаты обработки данных согласно формуле (13) и химического анализа оксидного и металлического продуктов синтеза при различной температуре приведены на рисунке 15.

Типичный вид рентгенограммы литого Al_2O_3 - Cr_2O_3 , представлен на рисунке 16.



а



б

Рисунок 15– Зависимость содержания металлического хрома в оксидном (а) и металлическом (б) слитках от температуры

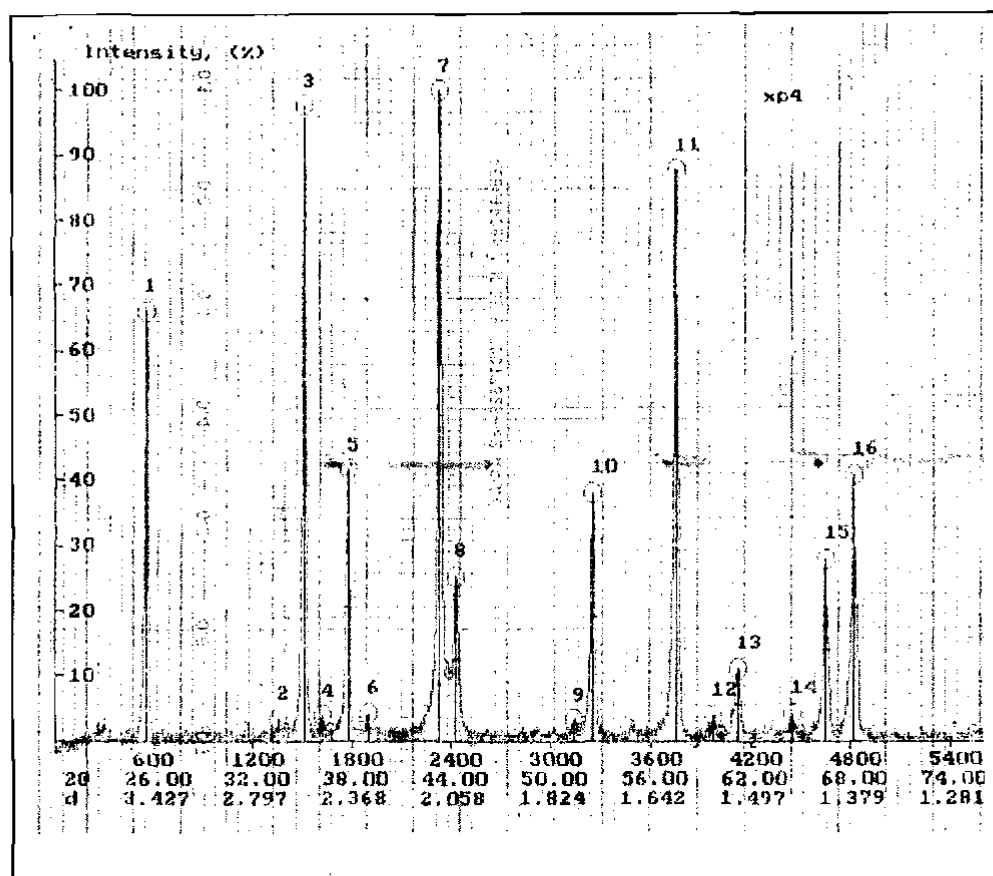


Рис. 16 – Рентгенограмма литого твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ($T = 300^\circ\text{C}$)

Из представленных рисунков следует, что массовое содержание хрома в оксидном и металлическом продуктах реакции имеет противоположные тенденции: содержание хрома увеличивается в металлическом и снижается в оксидном слитке с ростом температуры.

Анализ рентгенограмм оксидной фазы показал, что при начальной температуре смеси менее 200°C на рентгенограммах присутствуют рефлексы индивидуальных оксидов и интерметаллида. При начальной температуре смеси более 300°C на рентгенограммах отсутствуют пики индивидуальных оксидов.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать заключение, что полнота протекания основной химической реакции (восстановление хрома из оксида) с ростом температуры возрастает и увеличивается выход металла в слиток. Возможным объяснением данного факта может служить то, что подводимое с помощью электронагревателя до начала реакции тепло, помимо увеличения начальной температуры компонентов также компенсирует и теплотери при динамичных условиях синтеза и тем самым приближает условия протекания процесса к равновесным. Эти данные находятся в согласии с экспериментально фиксируемыми значениями температуры во время синтеза.

2.4 Зависимость структуры и свойств продуктов горения системы Al-Cr₂O₃ от содержания алюминия

При проведении СВС-процессов на практике часто приходится варьировать содержание алюминия, что оказывает влияние на прочность образцов, которые определяется целым набором факторов: фазовым составом, микросложением, пористостью и т.д.

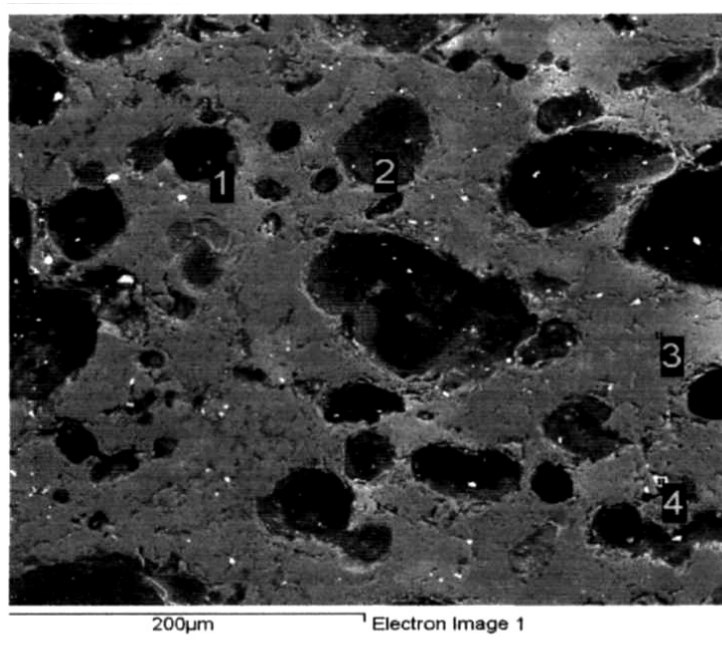
В данном разделе проведено систематическое исследование изменения фазового состава и свойств синтезируемых материалов в системе Al-Cr₂O₃ при изменении содержания последнего от 15 до стехиометрического – 26,5 при промежуточных значениях 18, 21 и 24 % (масс.). Для синтеза использовали Cr₂O₃ чистотой 99 % и алюминий марки АСД-1 (99,8 % алюминий). Образцы, спрессованные в виде цилиндров диаметром и высотой 20 мм и предварительно высушенные, помещали в печь, нагретую до 1000 °С. Образцы взвешивали до и после синтеза. При этом наблюдалось увеличение веса в пределах от 1 до 2 % за счет частичного окисления алюминия кислородом воздуха в нагретой печи до начала развития синтеза, что подтверждается данными рентгенофазового анализа образцов до воспламенения.

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН – 3М с использованием Co-K_α – излучения со скоростью 2 град/мин. При определении параметров кристаллической решетки съемку производили со скоростью ¼ град/мин. Анализ полученных результатов показывает, что при содержании в шихте 26,5 % (масс.) Al, образец после синтеза состоит из Cr, практически чистого корунда и двух твердых растворов на основе Al₂O₃ с небольшим содержанием Cr₂O₃. Размытый характер рефлексов твердых растворов и некоторая симметричность линий свидетельствуют об их неравновесной кристаллизации, то есть практически о наличии целого набора твердых растворов, при этом содержание Cr₂O₃ в некоторых меняется от 0 до 17 % [126]. Из результатов анализа данных, полученных на рентгеновском микроанализаторе JСХА-733 следует, что основной фазой в продуктах является твердый оксидный раствор Al₂O₃-Cr₂O₃ (рисунок 17). Мелкие включения представляют собой интерметаллид вида Cr-Al. Массовая доля металлических включений в оксидный слиток составляет величину ≤5% от общей массы слитка.

Наличие твердых растворов в данном случае стало возможным из-за частичного окисления алюминия при нагреве образца до начала СВС. Образовавшийся таким образом некоторый избыток Al₂O₃ растворяется в общем количестве Al₂O₃, а разное его содержание в растворе определяется градиентом температуры кристаллизации после реакции горения. Аналогичный фазовый состав продуктов алюмотермической реакции восстановления металлического хрома из хромового концентрата приведен в работе [130-132] и свидетельствует, в частности о растворении в Al₂O₃ до 3,96% Cr₂O₃. такой материал классифицируется как рубин и отличается высокой твердостью [133].

В результате металлотермической реакции между алюминием и оксида хрома (III) выделяется большое количество тепла, которое при стехиометрическом соотношении составляет 130 ккал и с учетом теплотерь приводит к увеличению температуры в зоне горения до 2000°C [126], в результате чего происходит разделения металлической и шлаковой фракций.

Хром стекает в нижние слои образца, а в шлаковой части ближе к металлу 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. При уменьшении количества алюминия в шихте до 24 % в фазовом составе продукта реакции чистый корунд уже отсутствует, но еще более четко фиксируются два твердых раствора на основе Al_2O_3 (рисунке 17).



Шихта: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} - 70:30 = 40\text{г}$, начальное давление – 40 МПа (N_2)

Рис. 17 – Локальный спектральный анализ твердого оксидного раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Согласно зависимости изменения параметров решетки твердых растворов от концентрации составляющих компонент, полученной для закаленных образцов [133], указанные выше твердые растворы Cr_2O_3 – 30 и 15 % соответственно. Рентгеновские рефлексы при этом перекрываются, причем первый из них уширен, что свидетельствует о большей дисперсности и неравновесности этой фазы.

После уменьшения содержания алюминия в шихте до 21 % в процессе синтеза образуется уже не два, а один твердый раствор, содержащий около 57 % Cr_2O_3 , и выделяется металлический хром. В образцах с 18 и 15 % алюминия

после прохождения синтеза опять регистрируются два твердых раствора, но уже на основе Cr_2O_3 (рисунки 15- 17гд). Содержание Cr_2O_3 в этих твердых растворах составляет соответственно 53 и 66 %, и 55 и 73 %.

Такая закономерность в изменении фазового состава с уменьшением количества вступающего в реакцию алюминия выглядит вполне естественно, если для оценки состояния материала при высоких температурах руководствоваться диаграммами состояния $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ [134, 135] аналогично тому, как это делалось нами в предыдущем разделе. Образование двух твердых растворов с большой разницей в параметрах решеток может быть обусловлено наличием расслоения в системе $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ и растворение в этих двух фазах разного количества Al_2O_3 .

При содержании в шихте 18 % алюминия температура разогрева образца в результате реакции горения будет выше, чем при 15%, и состояние материала будет соответствовать верхней части купола расслоения. Поэтому по концентрации твердые растворы получаются ближе, и меньше отличаются их параметры решеток. Один твердый раствор в образце может быть получен, если состав шихты такой, что в процессе синтеза материала по диаграмме попадает в область эвтектики со стороны хрома, и кристаллизация его идет при одной температуре, то есть в отсутствие градиента температур и концентраций

Таким образом, рентгенофазовый анализ синтезируемых материалов на основе алюмотермической реакции Cr_2O_3 с алюминием при различном содержании в шихте последнего показал, что в получаемом продукте, помимо металлического хрома образуются твердые растворы Cr_2O_3 и Al_2O_3 различной концентраций, а следовательно, разных температур плавления, изменяющихся в пределах точек плавления Cr_2O_3 и Al_2O_3 [133]. Твердость составляющих компонент данных твердых растворов, как известно [130], равна 8,5 и 9,0 единиц соответственно по шкале Мооса. При образовании твердых растворов возможно [136] повышения показателя твердости. Полученные нами результаты по определению твердости изучаемых материалов находятся в соответствии с литературными данными [38].

На данном этапе исследований алюминия наибольший интерес представляет состав с 15 % алюминия, который является основой для получения практически используемых огнеупорных материалов. Для него были изучены некоторые свойства. Известно [133,134], что плотность твердых растворов $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, определенное по рентгенографическим и пикнометрическим данным, изменяется от 4,00 г/см³ для Al_2O_3 до 5,25 г/см³ для Cr_2O_3 . Полученное нами пикнометрическим методом значение плотностей изучаемого состава равно 4,75 г/см³, а для исходной шихты – 4,05 г/см³, то есть в результате синтеза получается материал, плотность которого возрастает на 17,5 % по сравнению с исходной. Уплотнение материала в результате синтеза приводит к появлению большого количества пор, которые внутри образца, сливаясь, образуют значительные пустоты. Для этих же образцов проведена оценка кажущихся пористости и плотности, водопоглощения и объемной плотности. Результаты измерения по пяти образцам приведены в таблице 5.

Разброс показателей, приведенных в таблице 5, с учетом одинаковых условий синтез, объясняется не столько различием характеристик полученного материала, сколько формой образцов. Материал образцов довольно плотен (объемная плотность достигает 3,88), малопористый (кажущаяся пористость может быть порядка 2,3 %), слабо поглощает воду (порядка 0,6 %). В то же время кажущаяся пористость может быть 40 %, что говорит о наличии внутри образца обширной полости, сообщающейся с внешней средой посредством тонких трещин или небольшого количества капиллярных каналов. У таких образцов выше кажущаяся пористость, выше водопоглощение. Если внутренняя полость полностью закрыта, кажущаяся пористость может быть невелика, при этом уменьшается кажущаяся плотность и водопоглощение, например, для образца №3. Значительная пористость (несплошность) образцов, несмотря на высокую твердость материала, приводит к низким показателям прочности (сжатие порядка 6 МПа).

Таблица 5 - Экспериментальные данные по определению несплошности образцов с 15 %-ным содержанием алюминия

Номер образца	Кажущаяся плотность, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Объемная плотность
1	34,3	4,5	11,6	2,95
2	28,8	4,9	8,3	3,47
3	11,3	3,0	4,2	2,68
4	39,4	4,3	14,9	2,64
5	2,3	4,0	0,6	3,88

Таким образом, материал, синтезируемый в процессе горения шихты с 15 %-ным содержанием алюминия, фазовый состав которого характеризуется наличием двух твердых растворов с большим содержанием Cr_2O_3 , имеет высокую плотность (4,75 г/см³), но в образцах при этом формируется значительная пористость.

Необходимо также отметить, что существенное влияние на свойства изучаемых образцов оказывает температура горения, на которую влияют потери тепла в зоне реакции, вызванные конкретными условиями теплоотвода. Примером могут служить результаты работы с цилиндрическим образцом, приготовленным из шихты с 15 %-ным содержанием алюминия, помещенным в нагретую до 1000°C печь, таким образом, что теплоотвод верхний и нижний поверхности его существенно отличался. Вследствие большего теплоотвода от нижнего основания горения образца, начатое с верхнего основания при перемещении волны горения по образцу вниз создавало градиент температур. Проведенный петрографический анализ (рисунке 18) показал различное микросложение на внешней торцевой поверхности и внутренней части образца. В области, где температура была ниже, выделения хрома более

мелкодисперсные, а твердые растворы образуют светлые и темные участки различной твердости. Темные участки выкрашиваются при шлифовке поверхности.

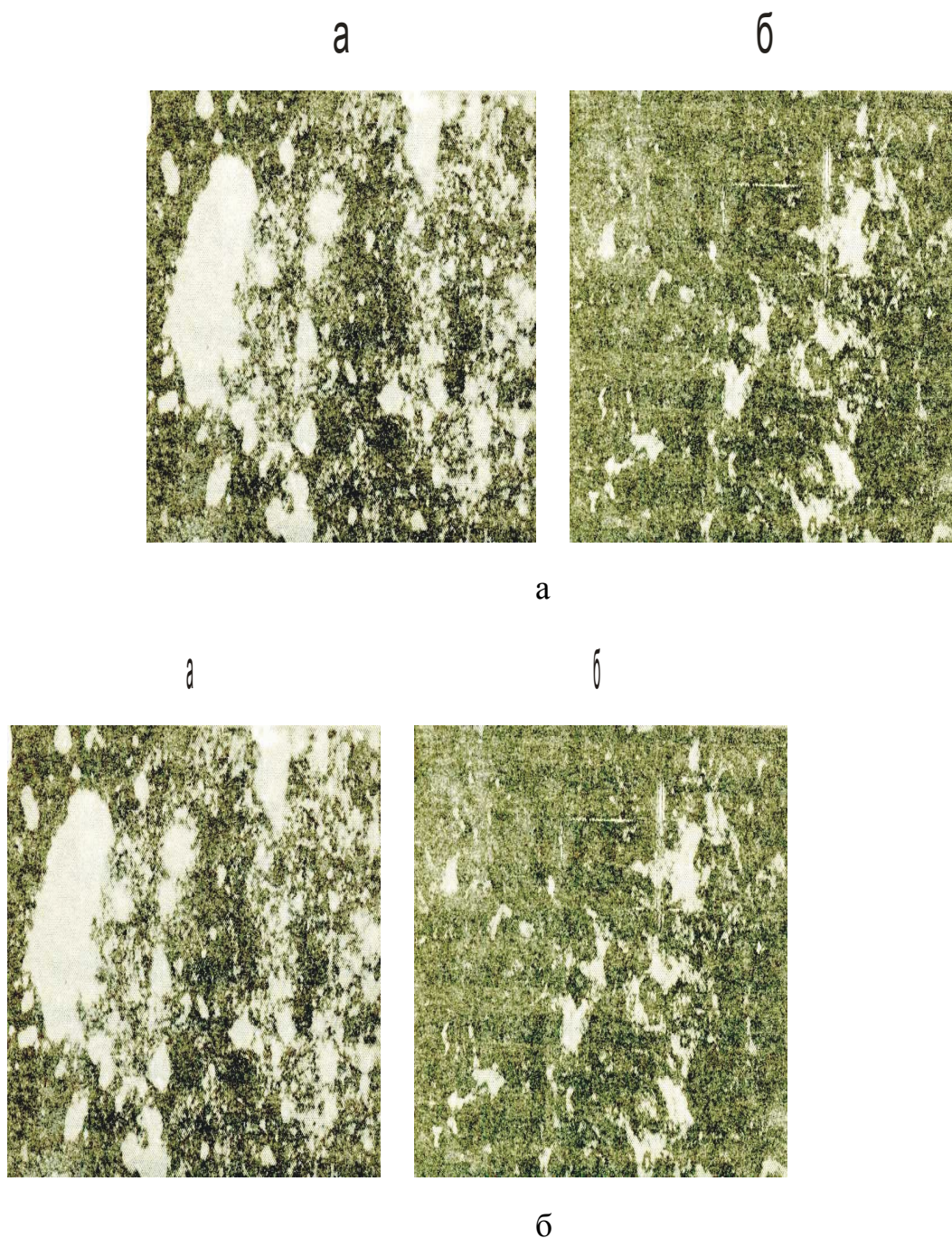


Рисунок 18 - Микроструктура верхнего (а) и нижнего (б) оснований образца после горения шихты с 15 %-ным содержанием алюминия в условиях различного теплоотвода

По данным РФА, параметры этих твердых растворов составляют: $a = 4,841 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 13,390 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $c = 13,807 \pm 0,005 \text{ \AA}$, то есть они несколько больше, чем при более высокой температуре синтеза.

Полученные результаты показывают, что из шихты одного состава можно получать различные материалы, изменяя только температуру реакции. Фазовый состав при этом можно прогнозировать по диаграмме состояния.

2.5 Исследование процессов теплообмена при процессах горения путем математического моделирования модельной системы

В настоящее время достигнуты значительные успехи в изучении процессов теплообмена при СВС. Очень важно получить не только материал, но и заготовку заданных размеров и формы. Исходный продукт для проведения автоволнового синтеза представляет собой смесь порошкообразных компонентов насыпной плотности или в виде спрессованного брикета. Порошкообразное состояние шихты наследуется продуктами синтеза, и они имеют низкую прочность. Отдельного рассмотрения требуют вопросы качественных и количественных изменений свойств, происходящих при превращении холодной шихтовой заготовки одного состава в горячую пористую массу продуктов синтеза другого состава. Горячие продукты СВС при температуре деформирования кроме твердого вещества и пор, как правило, содержат жидкую фазу в виде расплава легкоплавких компонентов. Однако известные модели [106, 118] не учитывают влияние жидкой фазы на реологические свойства пористых тел с вязким веществом. Отмеченные недостатки общей теории пластичности уплотняемых тел обуславливают актуальность вопросов разработки новых и уточнения известных континуальных моделей деформируемых твердых и твердожидких порошковых тел.

Из-за многообразия поровой структуры не существует единых экспериментальных и теоретических функций пористости для всех разновидностей не сплошных тел. Поэтому на практике реализуется подход, при котором априори принимаются определенные теоретические зависимости функций пористости и феноменологические константы находят из относительно простых опытов, например, одноосном сжатии в закрытой матрице.

В данном разделе нами рассмотрены результаты математического моделирования процессов теплообмена при СВС модельной системы Cr-Al-Fe, которая является базовой при получении твердых оксидных растворов. Исходным объектом являлся холодная шихтовая заготовка, представлявшая собой спрессованный из порошков брикет. В начальный момент времени продукты синтеза находятся в твердожидком состоянии.

Для шихтовой заготовки известны размеры, гравиметрическая плотность $d_{\text{ш}}$ и относительная плотность $\square_{\text{ш}}$. Плотность собственно продуктов синтеза формируется в результате протекания следующих основных процессов: 1) изменение плотности и объема конденсированной фазы при химических реакциях; 2) выделение газов, которые были адсорбированы или растворены в исходных компонентах; 3) твердо- и жидкофазное спекание горячих продуктов

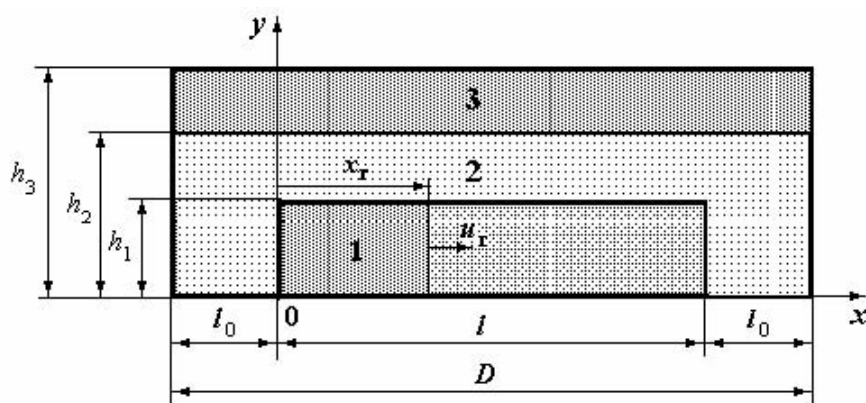
СВС.

С целью оценки начальной плотности продуктов синтеза принималось, что при горении, которое протекает при незначительном давлении подпрессовки, за счет внутреннего давления примесных газов сохраняются размеры шихтовой заготовки. Процессом уплотнения при спекании вследствие быстротечности синтеза пренебрегается. Тогда плотность синтезированной заготовки будет определяться только изменением объема конденсированной фазы при химических реакциях. При принятых допущениях начальная относительная плотность ρ_{10} синтезированного материала рассчитывается по зависимости

$$\rho_{10} = \rho_{ш} \frac{d_{ш}}{d_{СВС}}, \quad (14)$$

где $d_{ш}$ – гравиметрическая плотность беспористых продуктов синтеза.

Обычно наиболее распространенную продукцию, получаемую методом СВС-прессования, составляют пластины различной формы [116-118]. В рассматриваемом случае инициирование реакции горения производится с боковой поверхности или из центра шихтовой заготовки, т.е. предлагаемый подход математической модели нестационарного теплообмена в системе трех тел конечных размеров с внутренней подвижной границей первого рода (фронт горения) относится для вариантов зажигания с боковой поверхности и из центра плоской заготовки. При боковом зажигании моделировался процесс теплообмен плоского слоя единичной толщины (рисунок 19). В силу осевой симметрии рассматривается половина высоты слоя.



1 – продукты синтеза, 2 – оболочка, 3- пуансон.

Рисунок 19 – Расчетная схема объекта моделирования

Математическая модель теплообмена на стадии горения плоского слоя включает:

1) систему трех дифференциальных уравнений нестационарной теплопроводности в декартовых координатах:

$$C_i d_i \frac{\partial T_i(x, y, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_i \frac{\partial T_i(x, y, t)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_i \frac{\partial T_i(x, y, t)}{\partial y} \right) \quad (15)$$

2) граничные условия IV-го рода на контактных поверхностях:

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(x, h_1, t)}{\partial y} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(x, h_1, t)}{\partial y}; \quad T_1(x, h_1, t) = T_2(x, h_1, t);$$

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2(x, h_2, t)}{\partial y} = \lambda_3 \frac{\partial T_3(x, h_2, t)}{\partial y}; \quad T_2(x, h_2, t) = T_3(x, h_2, t); \quad (16)$$

3) граничные условия III-го рода на границе инструмент-окружающая среда:

$$\lambda_3 \frac{\partial T_3(x, h_3, t)}{\partial n} + \alpha_T (T_3 - T_S) = 0; \quad (17)$$

4) начальные условия:

$$T_1(0, y_1, 0) = T_r; \quad T_2(x, y, 0) = T_S; \quad T_3(x, y, 0) = T_S; \quad (18)$$

5) уравнения движения фронта горения:

$$x_r = u_r \cdot t; \quad (19)$$

6) температура подвижной границы первого рода (фронт горения):

$$T(x_r, y_1, t) = T_r; \quad (20)$$

7) условия адиабатичности перед фронтом горения ($x=x_r$):

$$\frac{\partial T_1(x_r - 0, y_1, t)}{\partial x} = 0; \quad (21)$$

При расчете температурного поля после сгорания всего слоя из системы уравнений (14)-(18) исключаются уравнения (19)-(21) и добавляются граничные условия четвертого рода на правой торцевой поверхности слоя при $x=l$:

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(l, y, t)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(l, y, t)}{\partial x}; \quad T(l, y, t) = T_2(l, y, t) \quad (22)$$

В уравнениях (15)-(21) обозначено: T_i – температура тел; C_i , d_i , λ_i – удельная теплоемкость, гравиметрическая плотность и коэффициент теплопроводности тел системы; h_i – характерные размеры тел (рис. 19); i – индекс тела системы: 1 – продукты синтеза, 2 – оболочка, 3 – пуансон; t – время; x_f – текущая координата фронта горения; α_f – коэффициент теплоотдачи; T_s – температура среды; n – нормаль к граничной поверхности.

Аналогичным образом формулируется математическая модель осесимметричного теплообмена при зажигании из центра круглой заготовки. Поставленные тепловые задачи решались методом конечных элементов.

В связи с узким интервалом изменения температуры при охлаждении продуктов синтеза в песчаной оболочке результаты решения физически нелинейной и линейной задач практически совпадают. Это позволило в дальнейшем рассматривать более простую физически линейную задачу без учета зависимости теплофизических свойств продуктов синтеза и песка от температуры.

Расчеты показали, что в заготовке формируется зона с режимом внутреннего охлаждения, при котором температура контактной поверхности за фронтом горения остается постоянной и происходит выравнивание температуры по объему заготовки (рисунок 20). Режим внутреннего охлаждения сохраняется в широком интервале варьирования основных технологических параметров.

Результаты численного решения были сопоставлены с результатами аналитического решения одномерной задачи об охлаждении бесконечного слоя, помещенного в неограниченную среду. Для зоны с режимом внутреннего охлаждения различие численного и аналитического решений не превышает 1%.

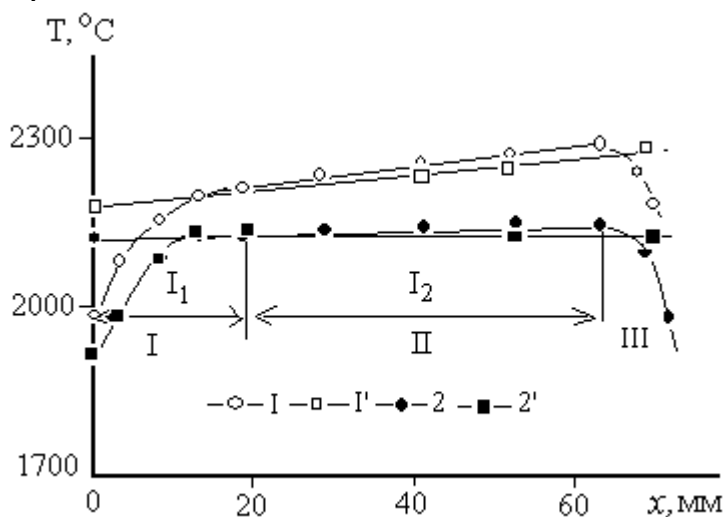
Результаты расчетов показали, что в пределах зоны с внутренним охлаждением температурные градиенты малы, и распределение температуры в заготовке можно считать однородным, а тепловой режим – изотермическим. В оболочке, напротив, имеют место высокие температурные градиенты и локализация высокотемпературной области в пределах узкой зоны контакта оболочки с заготовкой. Размеры зоны начала температурного разупрочнения песка не превышают 2-3 мм и можно считать, что весь объем песчаной оболочки сохраняет начальную комнатную температуру.

В реальном диапазоне варьирования технологических параметров минимальная расчетная температура выше эвтектической температуры системы и продукты синтеза находятся в твердо-жидком состоянии.

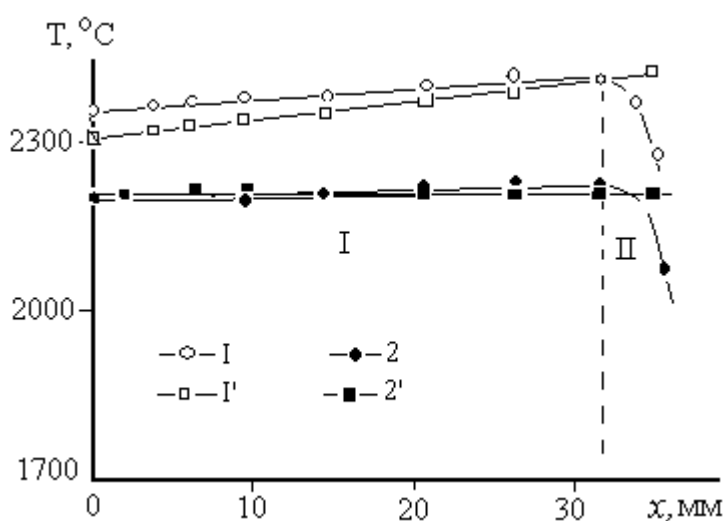
С использованием метода самосогласования и подхода В.В. Скорохода для представительного элемента в форме полого шара, частично заполненного жидкостью, получено выражение для коэффициента объемной вязкости ζ пористого твердо-жидкого тела:

$$\xi = \frac{4}{3} \eta \frac{1 - (m + \theta)}{m + \theta}, \quad (23)$$

где η – коэффициент сдвиговой вязкости пористого тела; m, θ – объемные доли жидкой фазы и пор.



а



б

I, I' - решение методом конечных элементов; 2, 2' – аналитическое решение одномерной задачи.

Рисунок 20 – Распределение температуры по длине слоя при боковом зажигании (а) и по радиусу заготовки при центральном зажигании (б)

Сопротивление сдвигу расплава на несколько порядков ниже, чем сопротивление сдвигу твердой фазы и в приближении идеальной жидкости им можно пренебречь. Так как поры также не оказывают сопротивления деформации, то жидкую и газообразную фазы можно рассматривать как одно

включение с нулевым сопротивлением сдвигу и выполнить простое суммирование объемных концентраций этих фаз. Такая физическая модель приводит к следующему выражению для коэффициента сдвиговой вязкости η :

$$\eta = \eta_0 [1 - (\theta)]^2 \quad (24)$$

где η_0 – коэффициент сдвиговой вязкости вещества. С учетом соотношения $\rho_s + m + \theta$ между объемными концентрациями твердой ρ_s , жидкой m и газообразной фаз θ получим:

$$\xi = \frac{4}{3} \eta_0 \frac{\rho_s^3}{1 - \rho_s}; \quad \eta = \eta_0 \rho_s^2 \quad (25)$$

В определяющих соотношениях вместо коэффициентов ζ и η используются функции пористости $2\psi = \zeta/\eta_0$ и $\varphi = \eta/\eta_0$, которые согласно (12) будут равны:

$$\psi = \frac{2}{3} \frac{\rho_s^3}{1 - \rho_s}; \quad \varphi = \rho_s^2 \quad (26)$$

В результате реологические свойства пористого твердожидкого тела будут определяться только объемной долей ρ_s и сдвиговой вязкостью η_0 твердой фазы. Корректность предложенной модели показана на примере решения обратной задачи реологии при горячем прессовании твердожидкого порошкового сплава. Реологические модели квазиоднородных не сплошных тел получают в результате осреднения локальных напряжений и деформаций по принятому представительному объему.

Объем, по которому выполнено осреднение, находится в однородном напряженно-деформированном состоянии (НДС). Для пористых тел с непрерывной матричной структурой статистическое осреднение проводят по всему объему твердой фазы V_0 . В рамках этой модели диссипативные функции не сплошного тела D и его вещества с однородным НДС D_0 будут связаны зависимостью:

$$D = \rho D_0. \quad (27)$$

Соотношение (27) не удовлетворяет граничным условиям по сопротивлению деформации сдвига для насыпной плотности порошка, когда $\rho = \rho_0$. В этом состоянии необратимая деформация порошка начинается при произвольно малых нагрузках, а из (27) следует, что при $\rho = \rho_0$ мощность диссипации отлична от нуля: $D = \rho D_0$. Следовательно, для порошковых материалов объем осреднения V_a составляет часть объема вещества V_0 . Причем при $\rho = \rho_0$ должно выполняться условие: $V_a = 0$.

Энергетическое уравнение для материального элемента объемом V_a и поверхностью S_a имеет вид:

$$\int_{V_\alpha} \sigma_{ij}^0 e_{ij}^0 dV = \int_{S_\alpha} p_i^0 v_i^0 dS_\alpha \quad (28)$$

где ρ_i^0 – поверхностные напряжения; v_i^0 – скорости перемешивания. Из (28) следует, что наружная поверхность S_α объема V_α будет образована только контактными площадками, на которых $p_i \neq 0$.

Методом сечений при условии однородного НДС в объеме V_α получено, что единичный объем осреднения кинематических и силовых параметров деформированной частицы соответствует прямому цилиндру с контактной площадкой в основании. В целом пластически деформируемое порошковое тело представляет собой контактно-стержневую систему, которая состоит из цилиндров, контактирующих своими основаниями, испытывает однородную деформацию растяжения-сжатия.

В рамках контактно-стержневой модели равенство диссипативных функций порошкового тела D и его вещества D_0 запишется в виде

$$D = \alpha D_0, \quad (29)$$

где α – объемная доля контактного объема. Для количественной оценки параметра α можно использовать уравнение [118, 124]:

$$\alpha = \rho^2 \left(\frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0} \right)^b \quad (30)$$

В состоянии насыпной плотности $\rho = \rho_0$ объемная доля пластически деформируемого вещества $\alpha = 0$ и, согласно (29), диссипативная функция D порошкового тела также равна нулю. Тем самым обеспечивается выполнение граничных условий по сопротивлению деформации для начального насыпного состояния порошка.

С использованием гипотезы Бельтрами [16] получено общее условие пластичности порошковых материалов, учитывающее двойственный механизм пластической деформации – межчастичное скольжение (структурная деформация) и пластическая деформация (или разрушение) частиц:

$$\frac{\sigma^2}{2\psi} + \frac{T^2}{\varphi} = \alpha(K_0 - f\sigma)^2; \quad \text{Межчастичное скольжение при } \sigma \leq \sigma^*: \quad (31a)$$

$$\frac{\sigma^2}{2\psi} + \frac{T^2}{\varphi} = \alpha\tau_0^2, \quad \text{Пластический сдвиг частиц при } \sigma > \sigma^*: \quad (31b)$$

где σ – гидростатическое напряжение; T – интенсивность касательных напряжений сдвига; K_0 – константа сцепления; f – коэффициент внутреннего трения; τ_0 – предельное напряжение сдвига, равное пределу текучести τ_s (пластичные частицы) или пределу прочности τ_b (хрупкие частицы); ψ , ϕ – функции относительной плотности p принимаемые в виде:

$$\psi = 2 p^3 / 3(1 - p); \quad \phi = p$$

Границей между структурным и пластическим деформированием служит величина гидростатического напряжения σ^* , при котором наступает пластический сдвиг или разрушение гипотетического беспористого тела Кулона. Анализ формы поверхностей нагружения показал, что предложенное условие пластичности (31) описывает две основные особенности механического поведения порошковых материалов – пластическую и деформационную анизотропию при гидростатическом напряжении. Форма поверхности нагружения и определяющие соотношения функционально связаны со структурным состоянием через плотность материала и с напряженным состоянием – через гидростатическое напряжение σ^* . Это усложняет практическое применение общего условия пластичности.

Для описания процесса уплотнения в замкнутом объеме с монотонным нагружением построено частное условие пластичности. Левая часть уравнений (31) представляет собой полную удельную энергию упругой деформации u порошкового тела на поверхности нагружения, отнесенную к модулю сдвига вещества твердой фазы.

Экспериментальная зависимость $u(p)$ описывает предельное состояние порошкового тела для любых значений гидростатического напряжения σ и обоих механизмов деформации. Такие же свойства будет иметь условие пластичности (31б), у которого материальные константы определены из зависимости $u(p)$. В этом случае частное условие пластичности имеет следующий вид:

$$\frac{\sigma^2}{2\psi} + \frac{T^2}{\phi} = \alpha \tau_0^2, \quad (32)$$

Если, в общем условии пластичности (31) параметр α характеризует долю контактного объема, то в частном условии пластичности (32) параметр α выполняет роль функции, которая с точностью до постоянного множителя τ_0^2 аппроксимирует экспериментальную зависимость $u(p)$ порошкового материала. Хорошую аппроксимацию экспериментальных данных для песка и подобных ему хрупких материалов обеспечивает двухпараметрическая функция:

$$\alpha = 1 - \exp \left| -B(\ln(1 - p_0)/(1 - p))^{\beta} \right|. \quad (33)$$

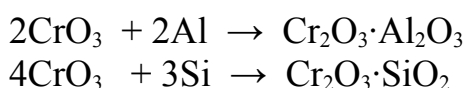
По результатам экспериментальных исследований при прессовании в

закрытой матрице были определены феноменологические параметры частного условия пластичности и коэффициента внешнего трения Кулона ($f_{\text{тр}} = f_k p^{-c}$) материалов оболочки, при этом для исключения влияния внешнего трения использовалась методика, когда искомые характеристики определяются по результатам прессования в одной матрице двух образцов одинаковой плотности, но имеющие разные массы и боковые площади трения.

Материал	p_0	τ_b , МПа	B	β	f_k	c
Песок	0.61	160	0.71	1.45	0.63	0.73
Шамотна я Крошка	0.41	700	0.18	2.3	0.61	0.75

2.6 Изучение закономерностей горения с неполным восстановлением исходных компонентов

Процессы горения с участием высших оксидных смесей допускают два варианта СВС литых оксидных материалов: первый вариант – с неполным восстановлением исходных оксидов, а второй – с полным восстановлением исходных оксидов [141, 142]. Термодинамический анализ таких двойных систем, как оксид хрома (CrO_3) - активный металл (Al, Fe, Ti, La и т.д.), свидетельствует, что при частичном восстановлении до Cr_2O_3 , развиваются высокие температуры, а конденсированным продуктом синтеза является только оксидная фаза, т.к. металлическая отсутствует [3-8]. В технологии получения хромита металла горение и последующее формирование литого слитка обеспечивается за счет взаимодействия оксида хрома (VI) с металлом или неметаллом:

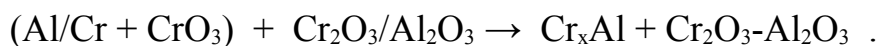


В состав этих высокоэкзотермических смесей можно вводить несколько различных восстановителей (Cr, Al, Mg, Ti, Zr, Si, La, Y, Sc) и оксидов (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , MgO, TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , GaO, La_2O_3 , Y_2O_3), тем самым, регулируя состав конечных продуктов и их свойства. В широком интервале соотношений реагентов температура горения таких смесей может превышать температуру плавления конечных продуктов горения (хромитов) и их можно получать в плавленом виде (в виде слитков). За пределами этих интервалов температура горения ниже температуры плавления хромитов и они (хромиты), получаются в виде спеков.

Как было рассмотрено нами в предыдущем разделе, при горении многокомпонентных высокоэкзотермических смесей с полным восстановлением исходных оксидов и последующим фазоразделением,

формируется слиток, состоящий из двух слоев: оксидного и металлического. В большинстве случаев практический интерес представляет как металлическая, так и оксидная фазы. С учетом зависимости растворимости оксидов от температуры процесса, наибольший интерес представляет синтез твердых растворов $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ во всем концентрационном интервале.

В этой связи для экспериментального исследования закономерностей горения и формирования фазового состава была выбрана экзотермическая система:



В результате проведенного исследования был осуществлен синтез оксидных растворов $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ во всем концентрационном диапазоне: от однофазного оксида алюминия, до однофазного оксида хрома. Экспериментальное исследование процесса горения показало, что экзотермические смеси способны гореть во всем изученном концентрационном интервале, а оксидный продукт реакции при этом имеет литой вид. Зависимость скорости горения от состава смеси приведена в таблице 6. Состав конечных продуктов в зависимости от разбавителя приведен в таблице 7. Установлено, что горение системы $(\text{Al/Cr})+\text{CrO}_3$ сопровождается интенсивным тепловыделением, в результате чего в волне реагенты плавятся, выделяется значительное количество газовой фазы, и после прохождения фронта горения некоторое время существует жидкая фаза. Следствием этого явилось увеличение в ходе синтеза давления в реакционном сосуде (от 0,7 до 3,5 МПа) (таблица 7) и разброс вещества по всему реакционному объему.

Таблица 6 – Зависимость скорости горения, полноты выхода оксидной фазы и глубины диспергирования от состава смеси $[(\text{Al/Cr}+\text{CrO}_3) + \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3]$

№ смеси	Содержание разбавителя, %	U, см/с	W _в , %	W _д , %
1	Al ₂ O ₃ - 25.0	3,00	69,0	6,2
2	Al ₂ O ₃ - 21.5	0,88	95,1	4,9
3	Al ₂ O ₃ - 16.6	3,80	88,1	11,9
4	Cr ₂ O ₃ - 12.0	3,25	89,5	10,5
5	Cr ₂ O ₃ - 10.0	1,5	98,4	1,6

После завершения стадии горения тепловыделение в системе за счет реакции неполного восстановления высшего оксида прекращается, и протекает процесс охлаждения и кристаллизации расплава. Изучение состава оксидной фазы проводилось по данным локального рентгеноспектрального, рентгеновского и химического анализов продукта реакции. По данным рентгенофазового анализа, оксидный продукт реакции состоит из твердого раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Таблица 7 – Результаты изучения продуктов горения системы $\text{CrO}_3 + \text{Al/Cr}$

№ смеси	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$ в продуктах синтеза, %	Состав продуктов синтеза
1	100:0	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_x\text{Al}$
2	65:35	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$
3	50:50	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$
4	35:65	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$
5	0:100	Cr_2O_3

Типичный вид рентгенограммы оксидного продукта реакции представлен на рисунке 20. Анализ полученных данных показал, что при увеличении содержания оксида хрома (III) в составе шихты, пики на рентгенограммах конечного продукта смещаются в сторону эталонного образца Cr_2O_3 (рисунок 21). Для смеси №1 (таблица 7), в атмосфере азота конечный продукт состоит из двух слитков: верхний - оксинитридный ($\text{Al}_{11}\text{O}_{15}\text{N}$), а нижний — металлический [131,132,142].

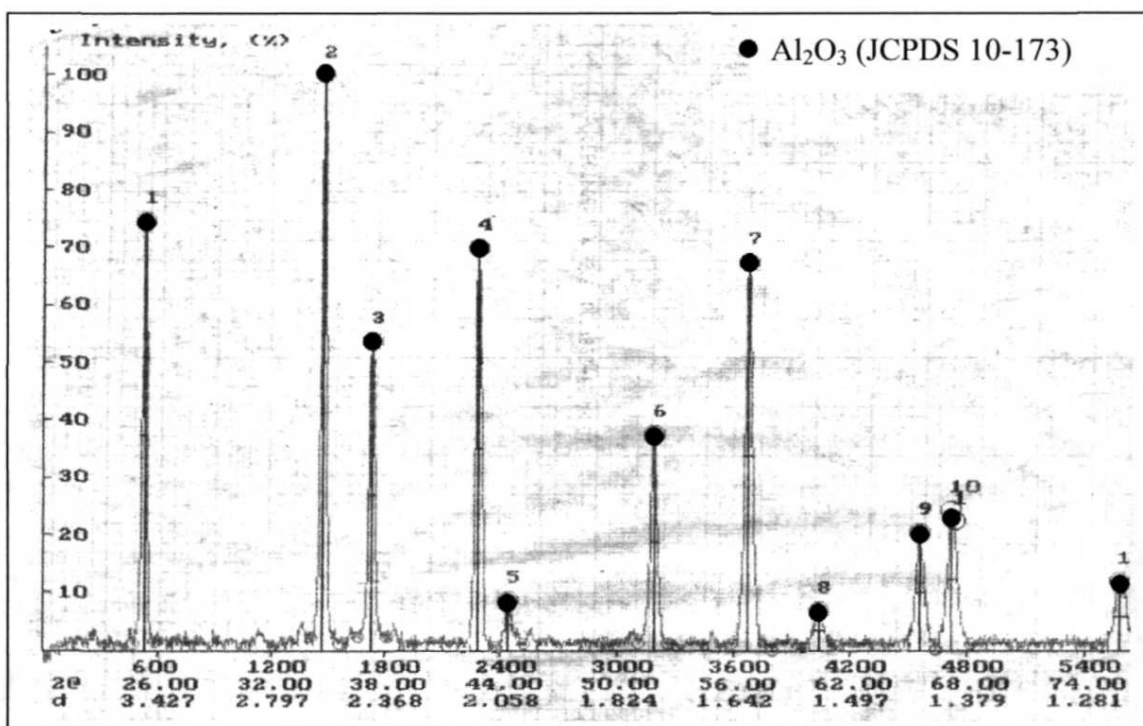
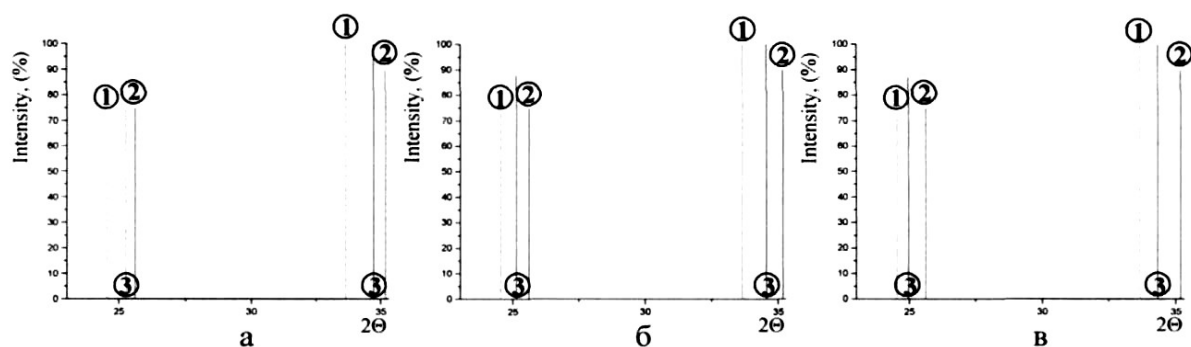


Рисунок 20 – Рентгенограмма литого $\text{Al}_2\text{O}_3\text{xCr}_2\text{O}_3$ (смесь №2, таблица 7), начальное давление 4 МПа (N_2)



1 – дифрактограмма Cr_2O_3 (JCPDS-34-198); 2 - Al_2O_3 (JCPDS-10-173); 3 – дифрактограмма исследуемого образца. Буквами а, б, в – обозначены дифрактограммы твердых оксидных растворов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ состава 65/35, 50/50, 35/65 соответственно.

Рисунок 21 – Штрих-дифрактограмма литых продуктов синтеза

Штрих-дифрактограмма оксинитридного продукта реакции представлена на рисунке 22. Во всех остальных экспериментах участие атмосферы азота в ходе химической реакции в смеси обнаружено не было. При синтезе из смеси №1 (таблица 7) в атмосфере аргона конечный продукт состоял из двух слитков - оксидного (корунд JGPDS 10-173) и металлического.

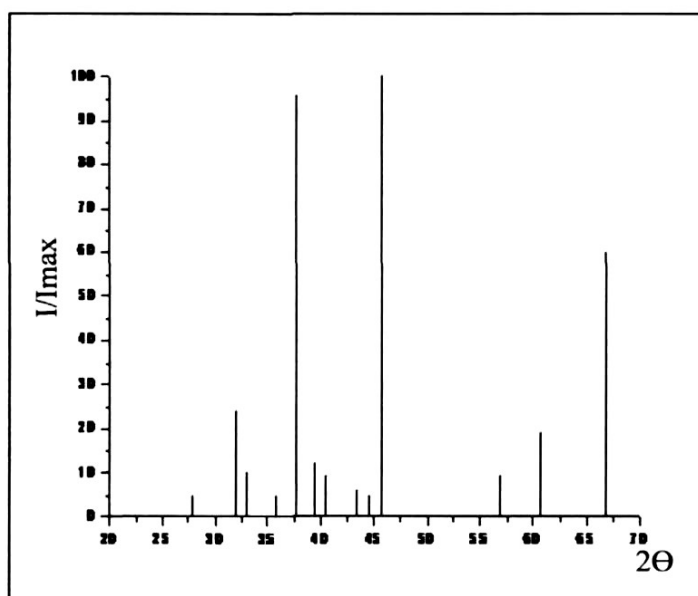


Рисунок 22 – Рентгенограмма Al-O-N, смесь №1, шихта $\text{CrO}_3+\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$ (40:30:30) = 60г, начальное давление 4 МПа (N_2)

Для смеси №1, в зависимости от вида газовой среды (аргон, азот) конечные продукты имеют два вида – Al_2O_3 (корунд), либо оксинитрид алюминия

(рисунок 22) и интерметаллид. Это, по-видимому, связано с наличием в данной смеси избытка алюминия, который при синтезе в аргоне весь растворяется в восстановленном хrome, образуя хром-алюминиевый интерметаллид, а в случае синтеза в атмосфере азота часть избыточного алюминия реагирует с ним, образуя AlN с последующим растворением в оксиде алюминия. Во всех других смесях алюминий был в стехиометрическом количестве и полностью расходовался на образование Al_2O_3 . Участие атмосферы азота в ходе экзотермической реакции в смеси в этом случае обнаружено не было.

Химический анализ продуктов горения показал, что для стехиометрической смеси и составов с дефицитом хрома, содержание Cr и O в образце постоянно и соответствует фазе Cr_2O_3 . Согласно рентгенофазовому анализу продукт горения является однофазным Cr_2O_3 .

3 Закономерности горения системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ и фазоразделения продуктов горения

3.1 Двухстадийное горение системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$ и определение компонентного состава шихты в автоволновом синтезе композиционных соединений

При горении многокомпонентных высокоэзотермических смесей с полным восстановлением исходных оксидов и последующим фазоразделением формируется слиток, состоящий из двух слоев: оксидного и металлического. В большинстве случаев практический интерес представляет как металлическая, так и оксидная фазы. В данном разделе представлены результаты экспериментальных исследований, посвященные синтезу оксидных растворов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Обычно реакция взаимодействия реагирующих компонентов в этом процессе протекает два основных этапа [7-11, 49]: на первом происходит восстановление оксидов (металлотермическая реакция), на втором — взаимодействие восстановленного металла с неметаллом (СВС-реакция).

Наибольший интерес в этих исследованиях представляет изучение следующих процессов: а) горение экзотермической смеси при недостатке восстановителя; б) горение экзотермической смеси при достаточном количестве восстановителя.

При горении многокомпонентных смесей во фронте одновременно протекает несколько окислительно-восстановительных реакций. Взаимодействие восстановленных металлов с неметаллами и полнота протекания этих процессов в значительной степени определяют химический состав конечных продуктов синтеза.

Важным условием для возникновения СВС-процесса является наличие жидкой фазы [34-45, 107, 119-121], 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.

Основные результаты наших исследований были получены при исследовании реакционной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + a\text{Al} + b\text{Cr}_2\text{O}_3$, конечными продуктами синтеза которых являлся оксидный раствор, содержащий $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и металлическая фаза. 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. Следует отметить, что горение составов термитного типа при атмосферном давлении как правило, сопровождается интенсивным разбросом реакционной массы, поэтому эксперименты проводились при начальном давлении азота = 4,0 МПа, в "бомбе постоянного давления" по стандартной методике

Проведенные нами эксперименты частично подтвердили правильность методического подхода наших предположений и известных в литературе данных [34, 110-116]. Так, использование смеси алюминия, оксидов железа и хрома в процессе горения во всех случаях приводило к получению твердого раствора. Характерной особенностью процесса является наличие двух продуктов реакции – тугоплавкого соединения и окисла металла-восстановителя (например, Al_2O_3). Установлено, что 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 В процессе горения конечные 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 вылит в форму.

2 В процессе горения конечные 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 $s = t_{\text{охл.}}/t_{\text{ф}}$, где $t_{\text{охл.}}$ – характерное время охлаждения продукта горения (время тепловой релаксации); $t_{\text{ф}}$ – характеристическое время фазоразделения продуктов при температуре горения. Если $t_{\text{ф}} \ll t_{\text{охл.}}$ ($s \gg 1$), происходит разделение фаз. В противном случае образуется перемешанная структура [2-4].

При изучении высокотемпературного синтеза уделяли основное внимание формированию химического состава металлического и оксидного слоев, а также конкуренцию химических превращений в волнах горения. Наиболее тугоплавкой является оксидная фаза. Диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ приведена на рисунке 23. Для определения адиабатической температуры горения системы с одним конечным продуктом использовали следующее уравнение [8,34]:

$$Q - \nu L = \int_{T_0}^{T_{\text{ад}}} c(T) dT,$$

где ν – доля жидкой фазы в конечном продукте; Q – теплота образования продукта; L – теплота плавления конечного продукта; $c(T)$ – теплоемкость конечного продукта; T_0 – начальная температура; $T_{\text{ад}}$ – адиабатическая температура горения.

Из выше приведенного уравнения следует, что характер конечного продукта в значительной степени определяется соотношением температуры плавления материалов и температуры, достигаемой во время химического превращения в процессе синтеза. Наиболее тугоплавкой в данном случае является оксидная фаза. Так, максимальная температура горения термитной смеси ($\sim 1300^{\circ}\text{C}$) и возникновение СВС-процесса соответствовали рассчитанным теоретическим значениям. Прекращение СВС произошло при $\sim 32\%$ (масс.) Cr_2O_3 термитной смеси.

1 С целью исследования влияния соотношения исходных компонентов на закономерности горения системы с разделением продуктов (первая область) нами была выбрана экзотермическая система $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}) - \alpha \text{Cr}_2\text{O}_3$. Значение коэффициента α , определяли из формулы:

$$\alpha = \frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{M_{\text{шихты}}} 100\% \quad (34)$$

Изучение процесса показали, что при малом содержании оксида хрома в исходной смеси горение происходит с плоским фронтом в стационарном режиме ($\alpha = 3,0\%$). С увеличением коэффициента α режим горения становится нестационарным, фронт искривляется, а при достаточно большом содержании Cr_2O_3 в исходной смеси ($\alpha = 43,0\%$) достигается предел горения. Зависимость скорости горения от содержания "холодной" (Cr_2O_3) добавки имеет монотонный характер (рисунок 24). При построении графика значения усреднялись на основании данных 3-х экспериментов.

В ходе экспериментов было отмечено значительное газообразование за счет испарения, диссоциации реагентов и образования субоксидов побочных продуктов, характерное для систем металлотермического типа. Следствием этого явилось увеличение в ходе синтеза давления в реакционном сосуде (рисунок 25) и разброс вещества по реакционному объему.

Количественная оценка глубины потери массы вещества вследствие газообразования и разбрызгивания характеризуется величиной диспергирования и рассчитывается по формуле:

$$W_{\text{д}} = \frac{M_{\text{н}} - M_{\text{пр}}}{M_{\text{н}}} 100\%, \quad (35)$$

где $M_{\text{н}}$ – начальная масса смеси, $M_{\text{пр}}$ – масса продуктов синтеза.

Как показали результаты химического анализа (рисунок 26), величина потерь массы при синтезе уменьшается с ростом количества оксида хрома в

составе реакционной смеси. Развиваемые в зоне горения высокие температуры способствуют разделению металлической и шлаковой фракций.

После прохождения фронта горения продукты синтеза некоторое время представляют собой гетерогенный расплав, в котором оксидная и металлическая фазы взаимно не растворяются. Вследствие разности в плотностях под действием гравитации или центробежного воздействия происходит взаимное движение фаз, т.е. в таком расплаве под действием силы тяжести происходит разделение фаз - тяжелая (металлическая) оседает, легкая (оксидная) всплывает. 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.

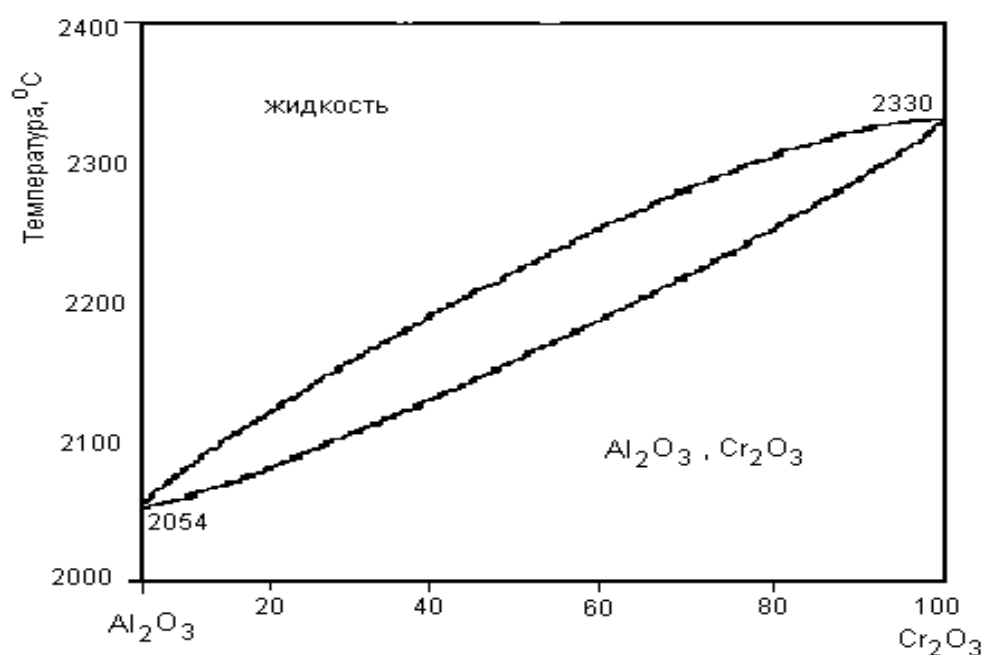
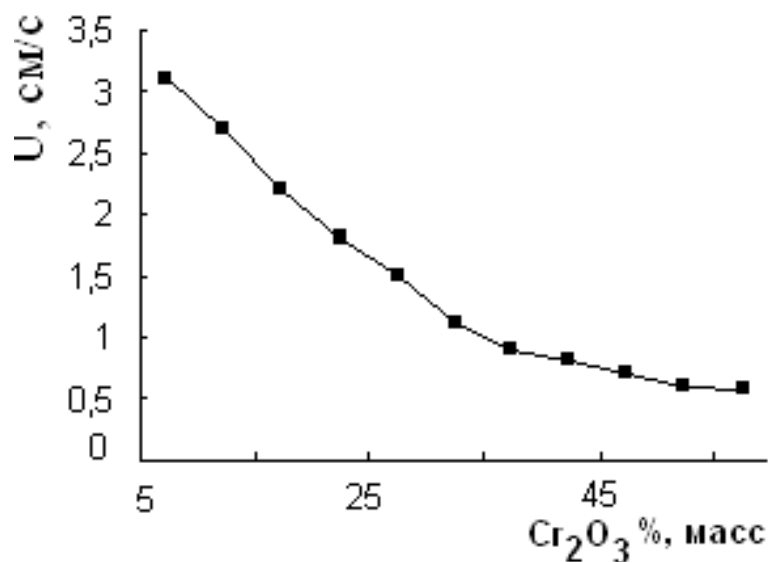
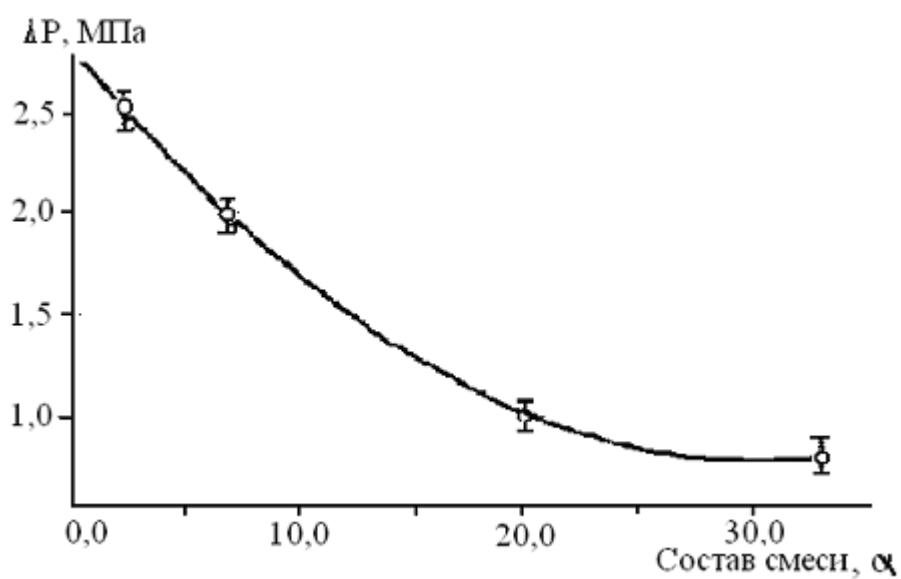


Рисунок 23 – Диаграмма состояния Al_2O_3 - Cr_2O_3 [122]



$m = 100\text{г}$, форма – графит, $\varnothing - 40.0$ мм, $L - 80$ мм).

Рисунок 24 – Влияние содержания Cr_2O_3 в исходной смеси ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$) на скорость горения



Шихта: $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}) + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 100 гр., $m = 100\text{г}$, форма – графит, $\varnothing - 40,0$ мм, $L - 80,0$ мм; Начальное давление = 4,00 МПа (N_2); Объем реакционного сосуда - 3 дм³.

Рисунок 25 – Зависимость изменения давления в процессе синтеза от состава смеси

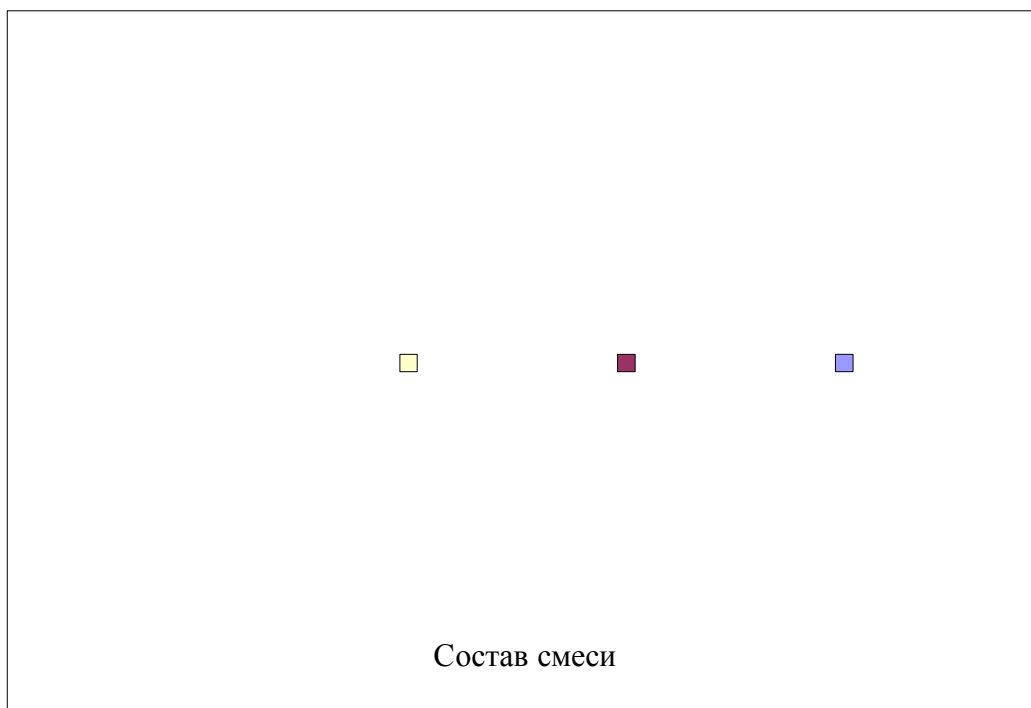


Рисунок 26 – Влияние состава исходной смеси $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}) + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ (в масс. %) на величины диспергирования W_d (ряд 1), полноты фазоразделения W_ϕ (ряд 2) и выхода оксидной $W_{\text{фокс}}$ (ряд 3) фазы

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 (рисунки 27, 28). В качестве технологической характеристики процесса принято рассматривать глубину фазоразделения, при этом ее расчеты вести следующим образом:

$$W_\phi = \frac{M_{\text{мс}} - M_{\text{окс}}}{M_{\text{окс}}} 100\%, \quad (36)$$

где $M_{\text{мс}}$ – масса смеси, $M_{\text{окс}}$ – масса оксидного слитка.

Полнота выхода оксидного слитка рассчитывается из закона сохранения масс. Зависимость величины фазоразделения от состава смеси представлена на рисунке 26.

В случаях, когда конечными продуктами СВС являются как металлический так и многофазный оксидный продукты [123], для описания процесса синтеза, целесообразно использовать величину, характеризующую относительную полноту восстановления элементов (W_i). Вычисляется эта величина как отношение массы элемента в связанном состоянии до начала химической реакции к той части массы элемента, которая полностью восстановилась в ходе реакции.

$$W_i = \frac{M_{i\text{восст}}}{M_{i\text{ооб}} - M_{i\text{д}}} 100\%, \quad (37)$$

где i – индекс рассматриваемого элемента в смеси, $M_{i\text{восст}}$ – масса элемента, восстановленного в ходе реакции; рассчитывается исходя из данных химического и фазового анализа продуктов синтеза и масс слитков.

В случае полного фазоразделения (отсутствие металлической фазы в оксидном слитке) относительную полноту восстановления элементов (W_i) вычисляли как произведение массового содержания элемента в металлическом слитке (данные хим. анализа) на массу металлического слитка.

Потерю массы элемента в ходе реакции за счет диспергирования вычисляли по формуле:

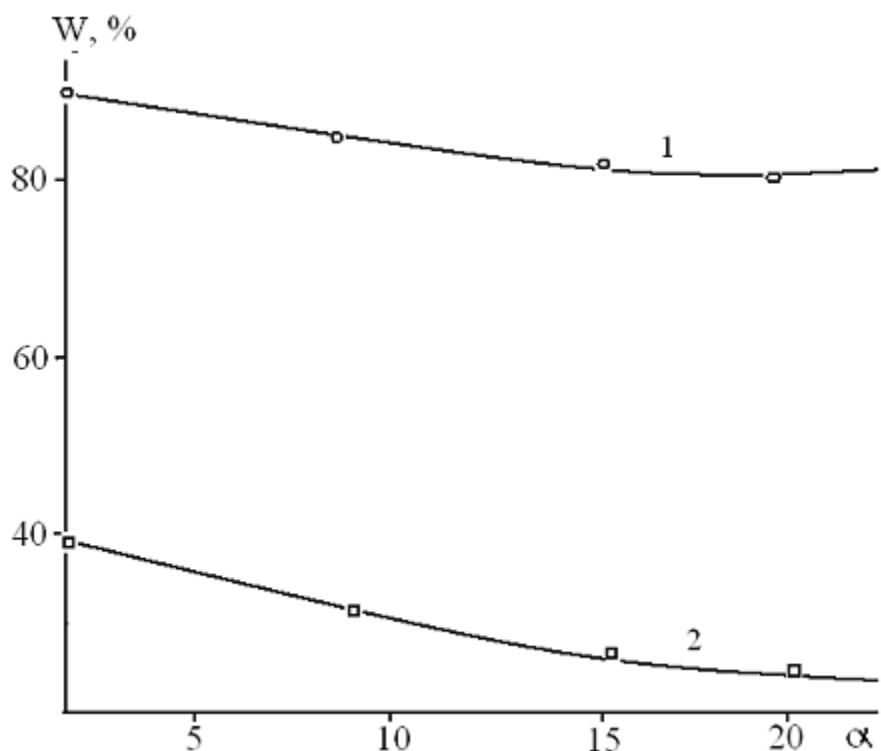
$$M_{i\text{д}} = M_{\text{см}} \cdot W_{\text{д}},$$

где $M_{\text{см}}$ – масса исходной смеси; $W_{\text{д}}$ – глубина диспергирования.

Полнота восстановления элементов из оксидов Fe_2O_3 и Cr_2O_3 в ходе реакции представлена на рисунках 27- 29.

2 При проведении исследований во второй области была выбрана система $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$, в которой варьировалось массовое соотношение оксидов в составе исходной смеси от 100/0 до 25/75% масс, соответственно.

В результате проведенных исследований процессов горения данной системы было установлено, что, по мере уменьшения массовой доли оксида железа в исходной смеси, фронт горения искривляется, при этом предела горения не достигается (рисунки 28, 29).



(Шихта: $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}) + \alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ 100 гр., $m = 100\text{г}$, форма – графит, $\varnothing - 40,0$ мм, $L - 80,0$ мм; Начальное давление = $4,00$ МПа (N_2)).

Рисунок 27 – Зависимость относительной полноты восстановления (W) из оксидов Fe (1) и Cr (2) в ходе реакции от состава исходной смеси

Значение средней линейной скорости горения монотонно уменьшается с увеличением содержания Cr_2O_3 в шихте. В экспериментах также отмечалось увеличение давления в реакционном сосуде и разброс реакционной массы, аналогично случаю, описанному выше. Значение величины разброса реакционной массы вычислялось согласно уравнения (35). Зависимость глубины диспергирования от состава смеси представлена на рисунке 30.

В результате исследования характера образовавшихся продуктов горения было установлено, что в составах с содержанием оксида железа меньшем чем 25% масс, относительно общей массы оксидов в шихте, наступает предел фазоразделения (W) и конечный продукт представляет собой гетерогенный спек. Расчеты полноты фазоразделения относительно оксидного и металлического продукта реакции велись согласно формулам 36 и 37. Зависимость полноты фазоразделения от состава смеси представлена на рисунке 31. Оценка количества восстановленных элементов из оксидов в ходе реакции показала, что при уменьшении содержания оксида железа в смеси их величина монотонно убывает. Расчеты этой величины велись согласно (5.12) и представлены на рисунке 32.

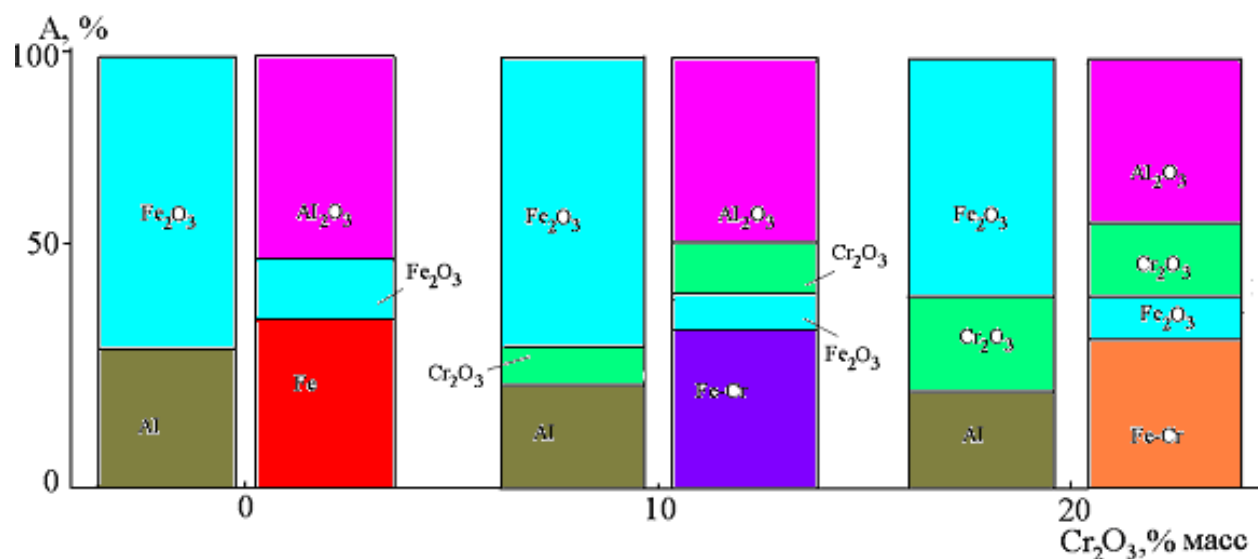
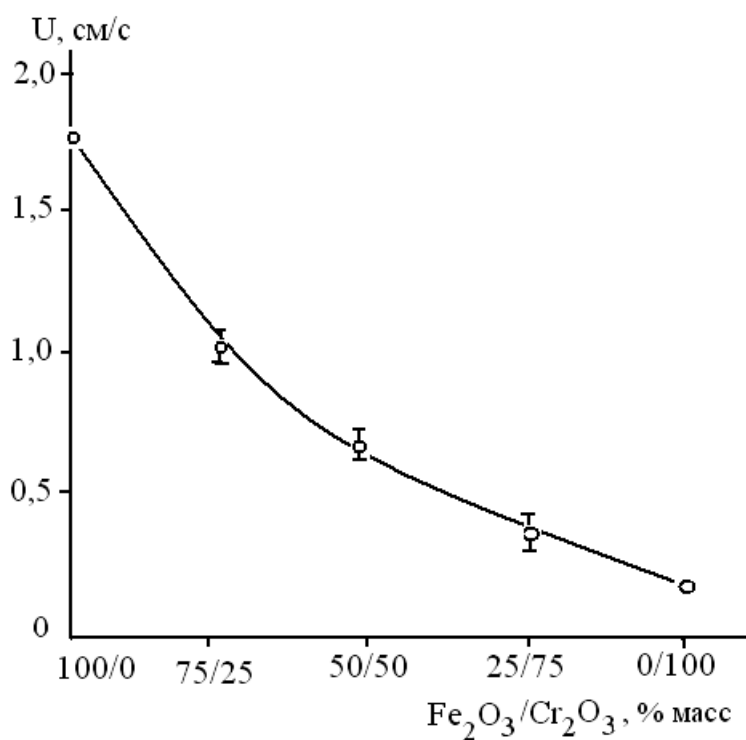
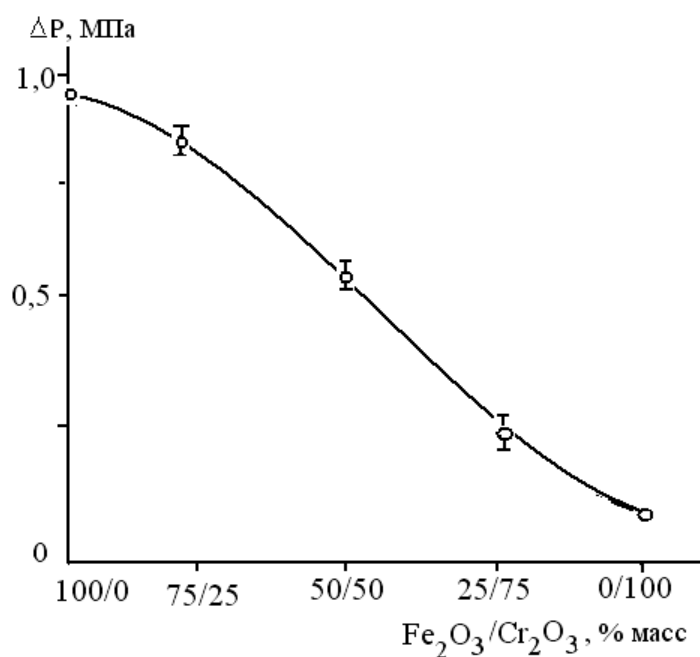


Рисунок 28 – Влияние содержания Cr_2O_3 в исходной смеси на фазовый состав продуктов СВС (слева – исходная смесь, справа - продукты синтеза)



Шихта: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} = 25\text{г}$. Форма – кварц, $\varnothing = 25\text{ мм}$, $L = 65\text{ мм}$.

Рисунок 29 – Зависимость скорости горения от состава смеси



Шихта: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al} = 25\text{г.}$, форма – кварц, $\varnothing = 25$ мм, $L = 65$ мм. Объем реакционного сосуда 3 л, начальное давление 4,0 МПа (N_2).

Рисунок 30 – Зависимость изменения давления в процессе синтеза от состава смеси.

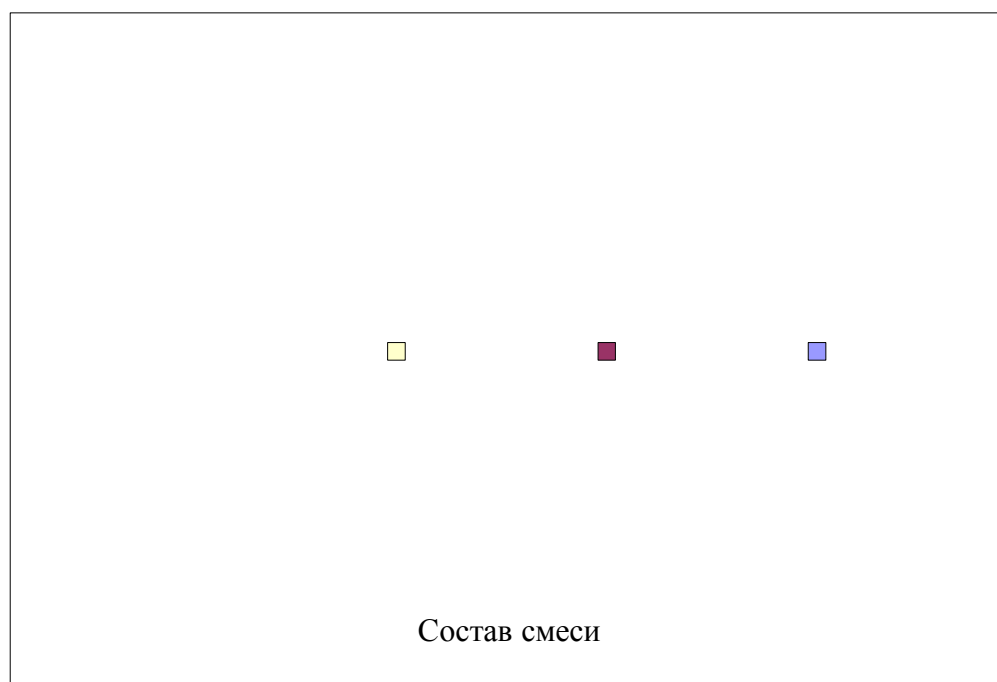
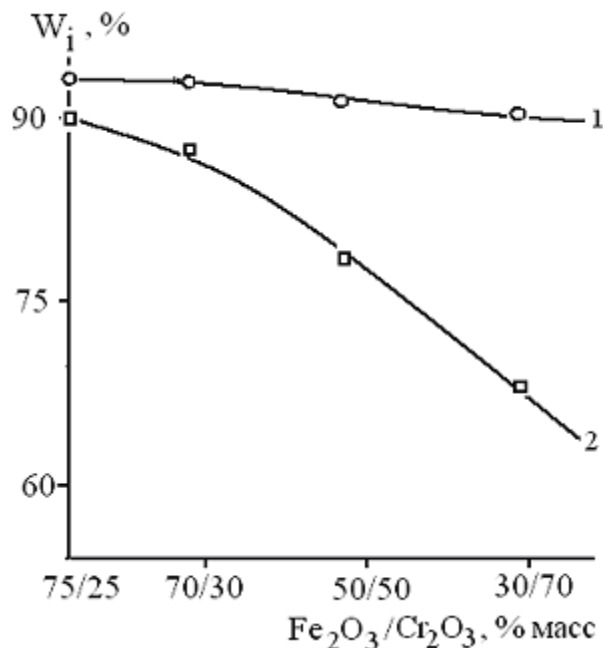


Рисунок 31 – Влияние состава исходной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (в масс. %) на полноту диспергирования W_d (ряд 1), фазоразделения W_f (ряд 2) и выхода оксидной $W_{\text{фокс}}$ (ряд 3) фазы



Шихта: Fe₂O₃/Cr₂O₃+Al = 25г., форма – кварц, Ø = 25 мм, L = 65 мм. Объем реакционного сосуда 3 л, начальное давление 4,0 МПа (N₂).

Рисунок 32 – Зависимость относительной полноты восстановления из оксидов Fe (1) и Cr (2) в ходе реакции от состава исходной смеси

Из системы уравнений, описывающей накопление металлической фазы в слитке [8, 33, 34] можно получить связь полноты фазоразделения с основными параметрами:

$$W_i = A \frac{d_k a}{\alpha \mu_0} \frac{r}{r + L_0} \exp(-E / RT_m) [1 - \exp(-E(T_m - T_F) / RT_m^2)]$$

где a – ускорение свободного падения или центробежное ускорение, T_F – температура, при которой завершается фазоразделение.

Из приведенного выше выражения видно, что основным параметром, позволяющим регулировать полноту фазоразделения, является температура горения T_m . Из этого выражения также следует, что в экспериментах можно легко варьировать; центробежным ускорением (a), коэффициентом теплоотдачи и геометрическими размерами системы (r и L_0), а также предэкспонентной вязкости (за счет введения флюсов). В условиях интенсивного остывания для полного фазоразделения необходим также существенный перегрев расплава ($T_m - T_F$).

3.2 Особенности формирования фазового и химического состава продуктов синтеза системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}$

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез относится к классу процессов гетерогенного горения, протекающих в экстремальном режиме за счет внутренних энергетических ресурсов реагирующих веществ. Высокие температуры процесса протекания окислительно-восстановительных реакций, большие скорости распространения фронта реакции и, как следствие, максимальный темп нагрева вещества в волне, достигающий 10^6 К/с [1-4], определяют протекание следующих процессов: самоочистку СВС-продуктов во фронте горения, высокие скорости структурирования продуктов, получение продуктов с «необычной» структурой, получение метастабильных структур, синтез нестехиометрических соединений и фаз переменного состава в интервале области гомогенности. Первые две особенности определяют химическую чистоту и фазовую однородность продуктов синтеза. Для количественной оценки распределения элементов целесообразно использовать величину полноты восстановления элементов, отнесенную к общей массе элементов в исходной смеси

$$\alpha_i = \frac{m_i}{\sum_1^n m_i} \cdot \eta_i,$$

где i – индекс рассматриваемого элемента в смеси, n – количество элементов в смеси, m_i – i -го элемента в исходной смеси, η_i – полнота восстановления i -го элемента.

Результаты анализа проведенных согласно этой формуле расчетов и химического анализа продуктов синтеза для областей I и II приведены на рисунках 33- 36 соответственно. Наиболее значимыми факторами, определяющими фазовый состав литого материала, являются полнота восстановления элементов и сепарация продуктов реакции. Из представленных рисунков следует, что массовое содержание восстановленного железа уменьшается, в то время как содержание хрома напротив - увеличивается из-за возрастания доли оксида хрома в исходной смеси.

Таким образом, уменьшение полноты восстановления хрома из оксида (Cr_2O_3) вследствие снижения теплового эффекта реакции полностью компенсируется увеличением содержания его в составе экзотермической смеси.

Как показали многочисленные эксперименты, в том числе и проведенные в этой работе (рисунки 33-35), 100%-ной полноты протекания химических реакций способом СВС-металлургии достичь не удастся [114-117, 122-124].

Конечные продукты синтеза, в зависимости от глубины фазоразделения, могут быть керметным материалом, в котором металлическая составляющая распределена в виде частиц в окисной матрице, либо градиентным (разделенным), в котором часть металлической фазы выделилась в слой, а часть распределена в оксидной матрице.

Для областей I и II основное внимание при исследовании было уделено интервалу состава исходных смесей, при котором конечные продукты состоят из металлического и многофазного оксидного слитка, степень разделения которых зависит от условий протекания процесса. Для первой области указанному выше интервалу соответствует содержание оксида хрома в исходной смеси " α " меньше 33% масс; для II-ой - соотношении оксидов в исходной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 < 25/75\%$ масс, соответственно.

Типичный вид оксидного продукта реакции и значения микротвердости фаз в оксидном продукте представлено на рисунках 36- 38. По данным металлографического анализа, оксидный продукт синтеза состоит из 2-х зон - темной и светлой фазы, значительно отличающихся между собой по значению микротвердости, кроме них отмечается наличие металлических включений, обусловленное неполным фазоразделением продуктов реакции.

На фотографии шлифа черные пятна соответствуют порам, белые - металлическим включениям. При изменении массы реакционной смеси количество металлических включений в оксидный продукт реакции снижается, при этом химический состав фаз оксидного слитка практический не изменяется (рисунок 34).

Как следует из анализа полученных данных, после завершения стадии горения тепловыделение в системе за счет основной химической реакции прекращается. Далее протекает процесс охлаждения гетерогенного расплава. На этой стадии происходит постепенное затвердевание или кристаллизация жидких продуктов реакции, а в остающейся еще в жидком состоянии части протекает процесс фазоразделения.

Как следует из данных рисунков 33- 38, 100%-ная полнота протекания химической реакции в исследуемых областях не достигается, при этом наличие интенсивного теплоотвода из системы приводит к возникновению микронеоднородности в продуктах. Изучение состава фаз в оксидном продукте проводилось по данным локального рентгеноспектрального и рентгеновского анализов продуктов реакции.

По данным рентгенофазового анализа (рисунки 38, 39), оксидные продукты состоят главным образом из твердого оксидного раствора $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и фазы шпинельного типа $\text{FeO}(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3)$. В случае синтеза из смесей, в составе которых отсутствовал оксид хрома, на рентгенограмме оксидного продукта были идентифицированы пики принадлежащие корунду Al_2O_3 (JCPDS 10-173) и шпинели вида FeAl_2O_4 (JGPD 34-192) [113-116]. Типичный вид рентгенограммы оксидного продукта реакции представлен на рисунке 39.

Анализ данных, полученных на рентгеновском микроанализаторе JСХА-733 «Superprobe» показал, что с увеличением содержания оксида хрома в смеси

в оксидном продукте реакции увеличивается содержание металлических доли включений и фазы шпинельного типа, при этом содержание фазы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ - уменьшается.

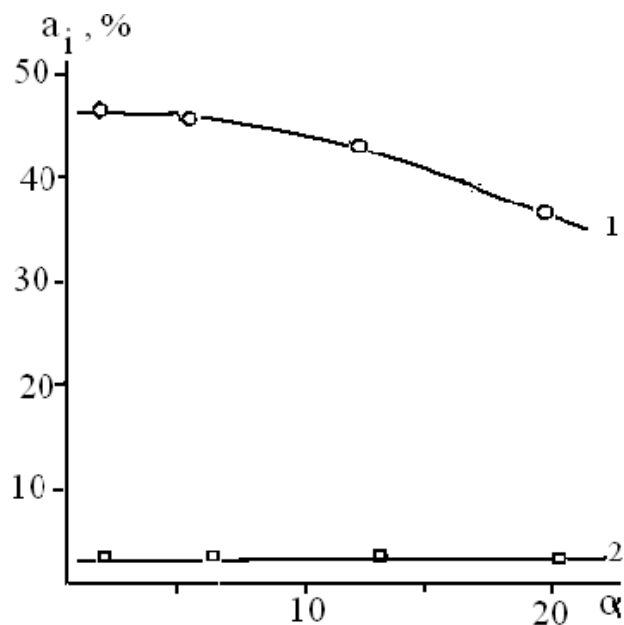
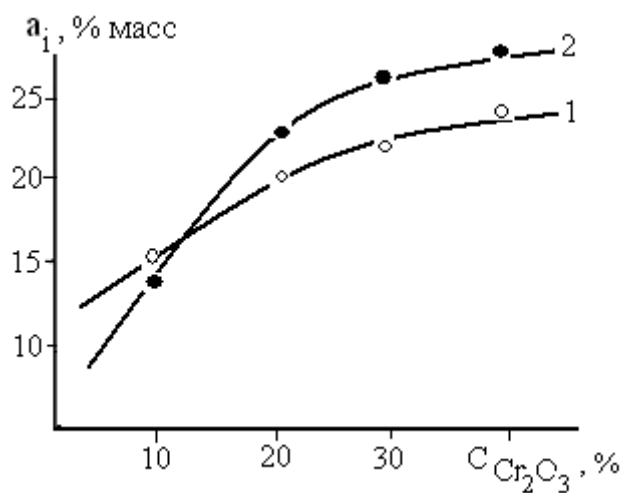


Рисунок 33 – Влияние содержания Cr_2O_3 в исходной смеси на относительную полноту восстановления из соответствующих им оксидов элементов Fe (1) и Cr (2) в ходе реакции



1 – содержание железа, 2- содержание хрома.

Рисунок 34 – Влияние содержания Cr_2O_3 в исходной смеси на химический состав продуктов реакции.

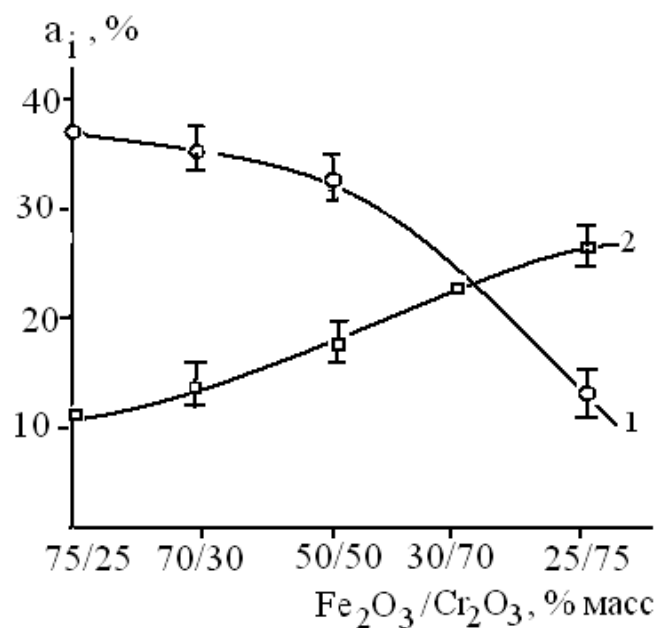


Рисунок 35 – Влияние соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в исходной смеси на относительную полноту восстановления из соответствующих им оксидов элементов Fe (1) и Cr (2) в ходе реакции

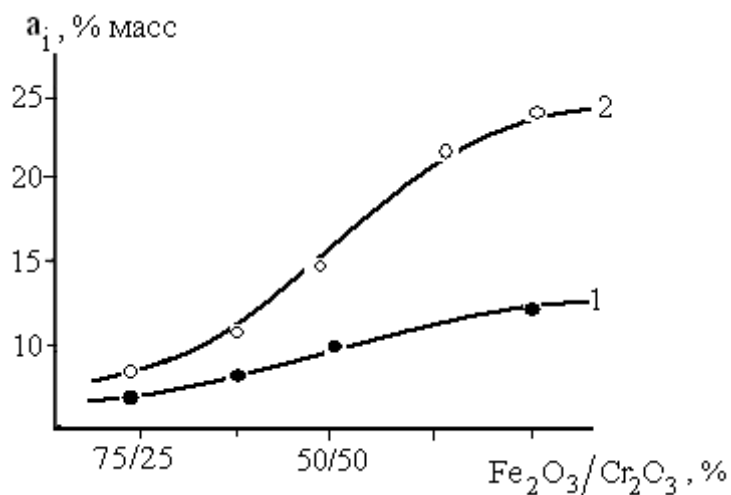
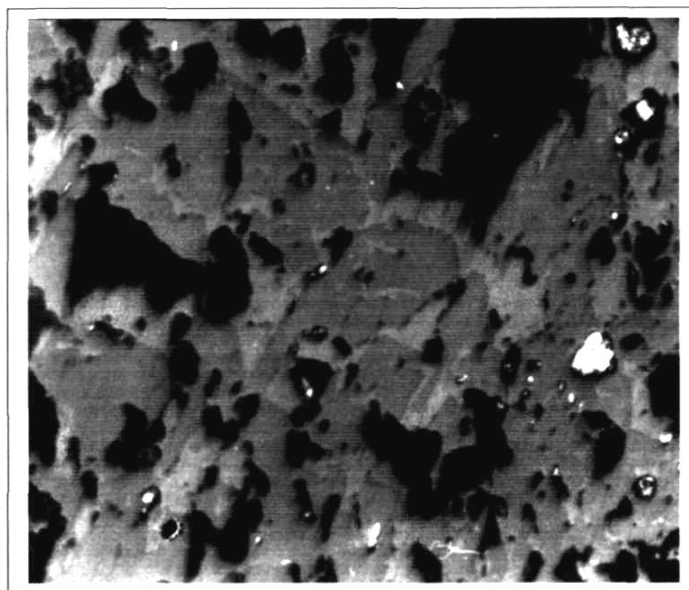
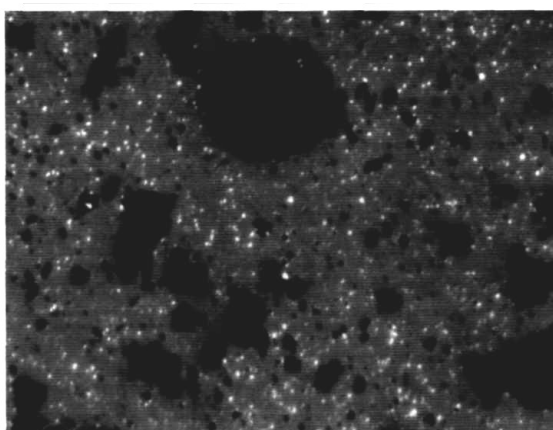


Рисунок 36 – Влияние соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ в исходной смеси на химический состав оксидного продукта реакции. 1- содержание железа. 2 – содержание хрома

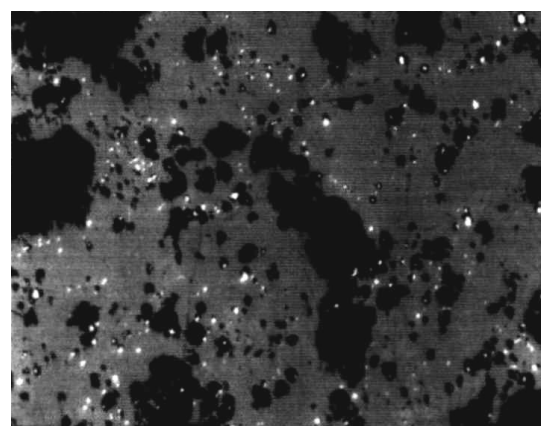


Увеличение $\times 100$, шихта $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} + b\text{Cr}_2\text{O}_3$, $b = 7,4\%$ масс

Рисунок 37 – Рентгенограммы шлифа оксидного продукта реакции



a



б

a – Fe = 1,58%, Cr = 6,4%, Al = 45,9%, O = 44,9%; синтез в бомбе постоянного давления, $m = 30$ г.

б – Fe = 1,38%, Cr = 6,3%, Al = 48,0%, O = 45,3% ; синтез в универсальном реакторе, $m = 4000$ г. Начальное давление – 4,0 МПа (N_2).

Увеличение $\times 100$, соотношение в шихте $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 60/40\%$ масс

Рисунок 38 – Рентгенограммы шлифа оксидного продукта реакции

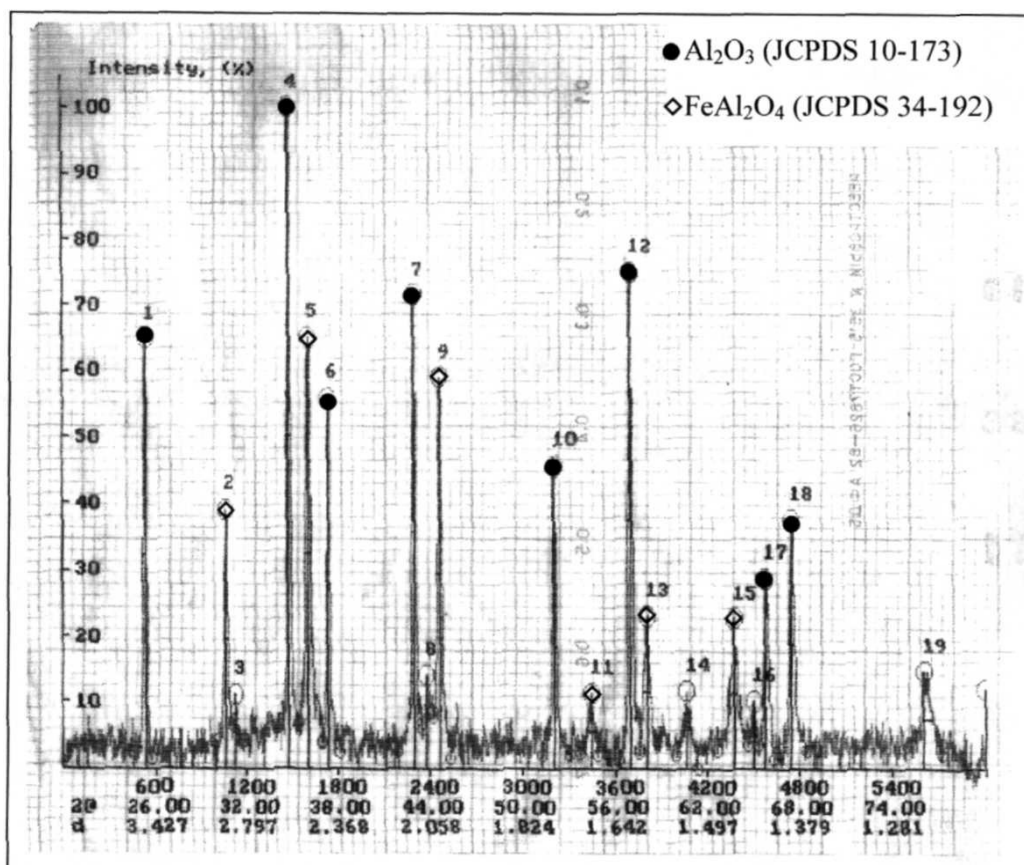


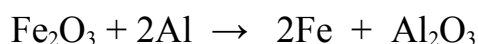
Рисунок 39 – Рентгенограмма литого FeO-Al₂O₃-Cr₂O₃, $b = 20\%$

По результатам химического анализа металлической и оксидной фаз при массовой доли Cr₂O₃ (b , % масс.) содержание фазы в оксидном продукте горения для составов составили:

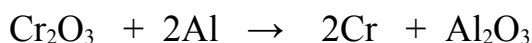
- для Al₂O₃ : при b 20% и 30% содержание фазы составили 64% и 46% соответственно;

- для FeO+(Al₂O₃+Cr₂O₃): при b 20% и 30% содержание фазы составили 25% и 25% соответственно.

При горении исходной смеси (Fe₂O₃+2Al+ b Cr₂O₃), имеющей дефицит Al, протекают две основные 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



Во всех случаях более активным оксидом в восстановительных реакциях является оксид железа, т.к. относительная полнота восстановления Fe_2O_3 существенно превышает относительную полноту восстановления Cr_2O_3 (рисунок 27). При этом по мере увеличения оксида хрома в смеси его содержание в оксидном и металлическом слитке снижается.

Для полноты восстановления Сг указанная тенденция противоположна (рисунки 33, 36). Эти зависимости объясняются снижением полноты восстановления элементов из оксидов, при этом в случае хрома уменьшение полноты восстановления полностью компенсируется увеличивающейся массой его оксида в смеси. При увеличении массы смеси полнота выхода металла в слиток увеличивается.

Изучение оксидной части слитка с помощью металлографического рентгенофазового и химического анализов показало наличие в нем помимо металлической, еще 2-х фаз (рисунок 37) отличающихся по химическому, фазовому составу (рисунок 38) и идентифицированных как твердые растворы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{)}$.

3.3 Физико-химические свойства продуктов СВС системы $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$

Благодаря высокой механической прочности и твердости оксид хрома (III) и оксид алюминия находят широкое применение в инструментальной технике при абразивной обработке металлов и сплавов, а также при изготовлении разного типа износостойких металлокерамик, используемых в качестве конструкционного материала и режущего инструмента [131-143].

Так, абразивные пасты, приготовленные из смеси оксидов алюминия и хрома (III), дают высокое качество поверхности при полировании ими. С повышением содержания оксида хрома в хромистом электрокорунде возрастает механическая прочность и абразивная способность зерна по сравнению с зерном электрокорунда, а также повышается микротвердость [144]. Существенное улучшение механических свойств (микротвердости и прочности зерен) достигнуто для материала на основе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных методом СВС [141] – «розового корунда». Общую формулу рубина можно записать в виде:



При промежуточных значениях «x» ионы Al^{3+} и Cr^{3+} распределены по тем октаэдрическим позициям, которые заняты в структуре чистых компонентов

так, что в каждом конкретном узле решетки может существовать Al^{3+} и Cr^{3+} , причем вероятность их нахождения зависит от «х».

Несмотря на простую формулу, структура этих соединений довольно сложна, потому что в ней группы MO_6 сопряжены не только по вершинам, но и по граням. Вследствие существования общих граней у пар октаэдров MO_6 наблюдается два набора расстояний М-О: для оксида алюминия 1,89 и 1,93 Å; а для оксида хрома 1,97 и 2,01 Å. В связи с этим энергия кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ больше, чем у $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (15916 и 15276 кДж/моль соответственно). Долгое время не было ясно, почему при спекании зеленого Cr_2O_3 и бесцветного Al_2O_3 получается красное вещество. В 1955 г было проведено исследование зависимости цвета рубина от содержания в нем оксида хрома, при этом получены следующие результаты: < 8% Cr_2O_3 – чисто красный; 8-15% Cr_2O_3 – грязно-красный; > 15-20% Cr_2O_3 – серо-зеленый [131, 141].

В связи с этим представляло интерес проведения комплексного исследования изменения физико-механических свойств материалов, полученных СВС на основе системы $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне соотношения компонентов, в зависимости от условий приготовления шихты и проведения синтеза. В качестве исходных компонентов использовали оксид хрома (III) и порошок алюминия [57, 120], количество которого изменялось от 15 до 30 % (масс.). Формовку образцов проводили под давлением 2,5,640 и 1280 МПа. Скорость охлаждения после синтеза изменялась от 50 до 200 град/мин.

Для синтезированного материала определяли следующие механические характеристики, заложенные в основу оценки свойств абразивных материалов [136], - микротвердость и разрушающую нагрузку отдельных зерен. Для определения прочности отдельных зерен размером от 500 до 2200 мкм неправильной формы применяли метод разрушения отдельных абразивных зерен при их одноосном сжатии [120]. Испытания проводили на универсальной механической машине «ИМАШ–20-75», разрушающая нагрузка фиксировалась на шкале 100 кг, точность ее определения составляло $\pm 0,2$ кг. Разрушающая нагрузка определялась по среднему значению из 10 аналогичных измерений, приведенных к зерну размером 1 мм.

Микротвердость измерялась по стандартной методике [136] на микротвердомере ПМТ- 3 (по вдавливанию алмазной пирамидки в полированную поверхность шлифа при нагрузках 200 и 500 г). По проставленным 100 - 150 отпечаткам строились гистограммы распределения значений микротвердости. Ошибка определения данной характеристики меньше 1 %.

Структуру синтезированного материала исследовали на оптическом микроскопе марки «Neophot» при увеличении в 63 и 320 раз. Морфологию разрушенных абразивных зерен определяли электронно-оптическим методом на приборе ЭМ -14 методом сухого препарирования при увеличении 8000 раз. Изучение состава полученных твердых растворов от содержания алюминия в шихте приведены на рисунке 40а.

Начиная со стехиометрического состава шихты (26,5 % алюминия), состав твердых растворов обедняется Cr_2O_3 и основной фазой в продуктах реакции становится корунд. С повышением давления прессования неравновесность кристаллизации продуктов СВС увеличивается, поэтому в твердых растворах повышается содержание Cr_2O_3 (рисунке 40б). При этом кристаллизация раствора 1 начинается раньше и протекает в более неравновесных условиях, чем раствора 2, в результате чего первый раствор обогащается оксидом хрома.

Следует отметить, что состав твердых растворов зависит не только от соотношения исходных компонентов и давления прессования, но и от скорости охлаждения. Так увеличение скорости охлаждения от 50 до 200 градусов в минуту изменяется состав твердых растворов в сторону обеднения их оксидом хрома (III) (рисунок 40 а,б, давление прессования 2,5 МПа).

На рисунке 41 приведена микроструктура синтезированного материала из шихты с различным содержанием алюминия. При давлении прессования 2,5 МПа в зависимости от количества вводимого в шихту металла получают 3 разновидности материала. Материал, синтезированный из шихты с содержанием алюминия 15-17%, отличается прежде всего образованием наиболее дисперсных кристаллов восстановленного хрома с равномерным распределением его по объему оксидной части образца – дисперсной смеси твердых растворов, микросложение которых представляет собой связанные волокна и пластины (рисунок 41а, б).

Анализ данных электронной микроскопии показывает, что характерной особенностью разрушенных зерен сплава, синтезированного при малом содержании алюминия, является наличие у их осколков как острых, так и тупых кромок, а это является следствием того, что материал менее хрупок, чем корунд, полученный из шихты с 26,5 % алюминия. Хрупкость уменьшается присутствием в структуре металлической фазы, которая выполняет роль связки, повышая пластичность сплава [144,145].

При содержании алюминия в шихте 18-21 % синтезируется материал, который по своей структуре относится к известным керметам [146] и кардинально отличается от предыдущих сплавов.

Весь восстановленный хром в виде образований неправильной формы также распределен по объему образца, однако мелкокристаллических выделений его меньше. Оксидная фаза состоит из дендритоподобных кристалликов, возникающих при высокоскоростной кристаллизации твердых растворов из жидкого расплава.

Это значит, что температура в зоне горения должна превышать 2200°C. Резко повышается дисперсность фаз, особенно у образца с содержанием 20 % алюминия (рисунок 41 в). Его микросложение может быть охарактеризовано, как глобулярная эвтектика. Металлические выделения крупных размеров имеют хорошо выраженную полиэдрическую структуру.

Как показали электронномикроскопические исследования, разрушенные зерна кермета при содержании алюминия в шихте 18-20 % значительно отличаются от корундовых по форме, большинство из них имеют вытянутую

пластинчатую форму, кромки осколков неровные, с большим количеством острых выступов впадин.

При стехиометрическом соотношении реагентов и в случае превышения его по содержанию алюминия температуры, развивающиеся в образце в зоне реакции, настолько высоки, что происходит интенсивное фазоразделение. Оно выражается в образовании слитка восстановленного хрома, составляющего нижнюю часть образца и керамической корки, формирующейся, как более легкая фракция, на его поверхности. Небольшая часть восстановленного хрома задерживается в объеме оксидной составляющей, отличающейся от рассмотренных выше структур более плотной морфологии, волокнисто-губчатым строением (при больших увеличениях – рисунок 41г, II).

Зерна данных сплавов, наиболее близкие по составу к известным корундам, имеют характерную для абразивов изометрическую форму [144], то есть приблизительно равные размеры по высоте, ширине, толщине, в основном с малыми углами и радиусами округления кромок. При дроблении этого сплава получается порошок с довольно однородными по форме и размерам зернами.

Известно [144-147], что фазовый состав и микростроения материала определяют его механические свойства, поэтому представляло интерес исследование их изменения от содержания алюминия в шихты и условий ее приготовления. Кроме того, по полученным результатам возможно уточнение применимости правила Курнакова [147] к системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ для определения состава сплава с максимальными прочностными свойствами в условиях проводимого эксперимента.

На рисунке 42 приведена зависимость микротвердости синтезированного материала от состава шихты для различных давлений, прессования. С увеличением количества алюминия в шихте, то есть с переходом при синтезе от твердых растворов на основе оксида хрома (III) к твердым растворам на основе оксида алюминия твердость исследуемого материала изменяется от 12 до 21 ГПа (рисунок 42, кривая а).

Известно [133-136, 144], что твердость монокристаллов корунда составляет 16-26 ГПа, хромистого электрокорунда – 18-22 ГПа. Таким образом, твердость синтезированного материала при давлении прессования шихты 2,5 МПа несколько ниже, чем у электрокорунда.

Как показали результаты проведенных исследований, важную роль в формировании свойств композиционного материала, полученного по СВС-технологии, играет степень предварительного уплотнения шихты.

Увеличение давления прессования до 640 МПа оказало значительное влияние на прочностные свойства синтезированного материала (рисунок 42, кривая б). Так, микротвердость его изменилась по фазам в определенном направлении: у металлической фазы она незначительно возрастает с увеличением содержания алюминия в шихте и составляет 3-5 ГПа, в оксидной же части образца уровень твердости одной из фаз у всех исследованных образцов остается практически постоянным 13-15 ГПа, зато у второго твердого

раствора микротвердость резко возросла, превысив уровень твердости монокристаллов корунда.

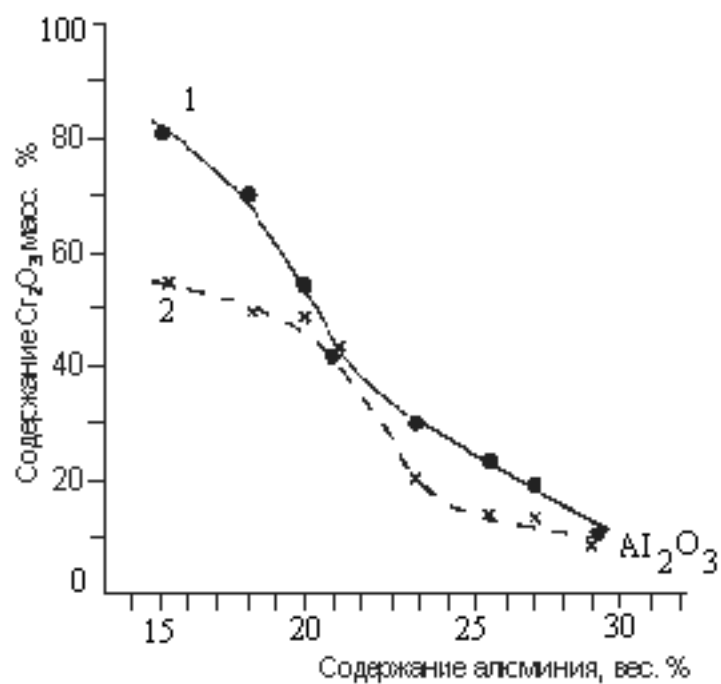
В зависимости от содержания алюминия в шихте твердость этой фазы изменяется по кривой максимумом при 20 % алюминия достигая значения 37 ГПа что на уровне значения карбида бора [148]. Следовательно, по отношению к образцам, сформованным при давлении при 2,5 МПа, увеличение значения микротвердости после прессования при давлении 640 МПа составляет от 10 до 20 ГПа. Закономерность изменения микротвердости от состава с ростом давления прессования до 1280 МПа практически не изменяется.

Известно [149, 150], что сильное сжатие кристаллической смеси сказывается на химической активности взаимодействующих компонентов.

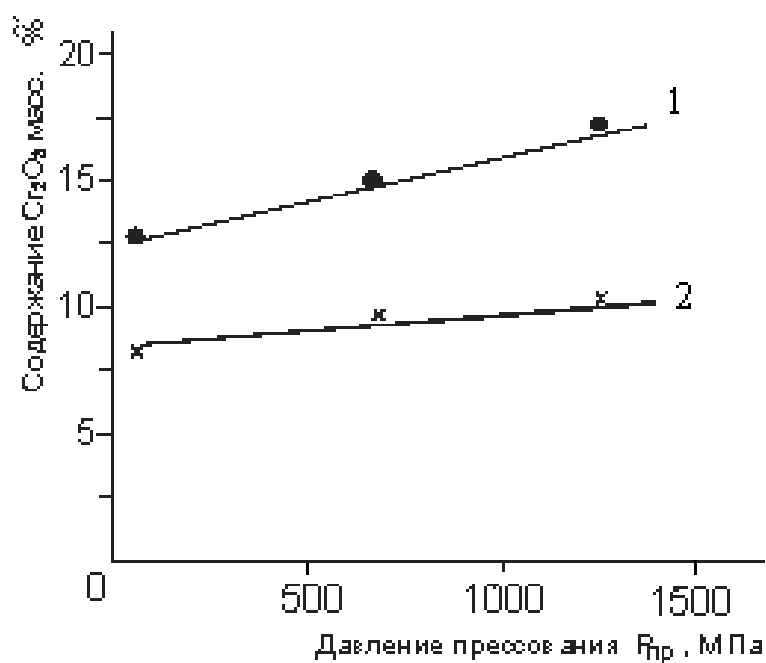
Увеличение давления прессования смеси приводит к пластической деформации кристаллов вещества, что вызывает рост концентрации различных видов дефектов в решетке, как восстановителя, так и оксида, обеспечивая тем самым благоприятные условия, для диффузионного перемещения ионов металла и кислорода, которые контролирует кристаллохимические превращения.

С другой стороны, увеличение давления при взаимодействии компонентов смеси способствует более интенсивному протеканию процесса восстановления за счет более тесного контакта между взаимодействующими частицами, в результате чего возрастает скорость и полнота металлотермической реакции и достигается более высокая температура в зоне горения, охлаждения от которой с разной скоростью определяет неравновесные условия кристаллизации синтезируемого материала, приводя к диспергированию его структуры.

С повышением давления прессование шихты от 2,5 до 1280 МПа наблюдается существенное измельчение структурных составляющих синтезированного материала (рисунок 43). В структуре значительно уменьшается количество восстановленного хрома. В результате более полной его ликвации в образце при высоких температурах синтеза наблюдается также уменьшение размеров блоков когерентного рассеяния от 180 до 145 Å и от 635 до 346 Å для первой и второй твердых растворов соответственно, что подтверждает диспергирование их структуры.



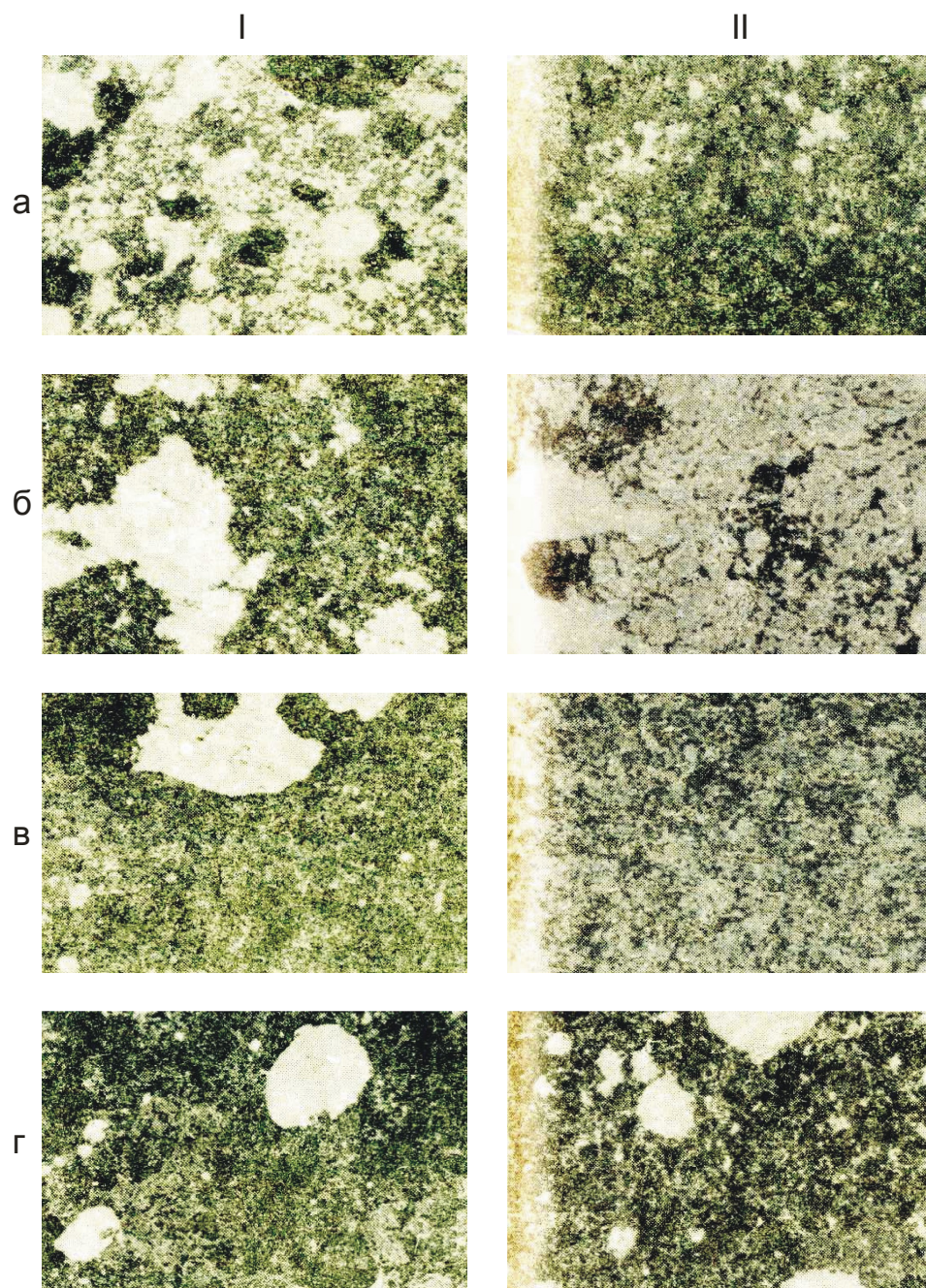
а



б

а – содержания алюминия в шихте (скорость охлаждения 50 гр./мин); б – давления прессования (для состава 26,5 % Al + 73,5 % Cr_2O_3 и скорости охлаждения 200 гр./мин).

Рисунок 40 – Изменение состава твердых растворов



а – 15 % Al+85 % Cr₂O₃; б – 18 % Al+82 % Cr₂O₃; в – 20 % Al+80 % Cr₂O₃; г – 26,5 % Al+ 73,5% Cr₂O₃ при увеличениях 63 (I) и 320 (II) раз.

Рисунок 41 – Микроструктура синтезированного материала из шихты составов Al-Cr₂O₃

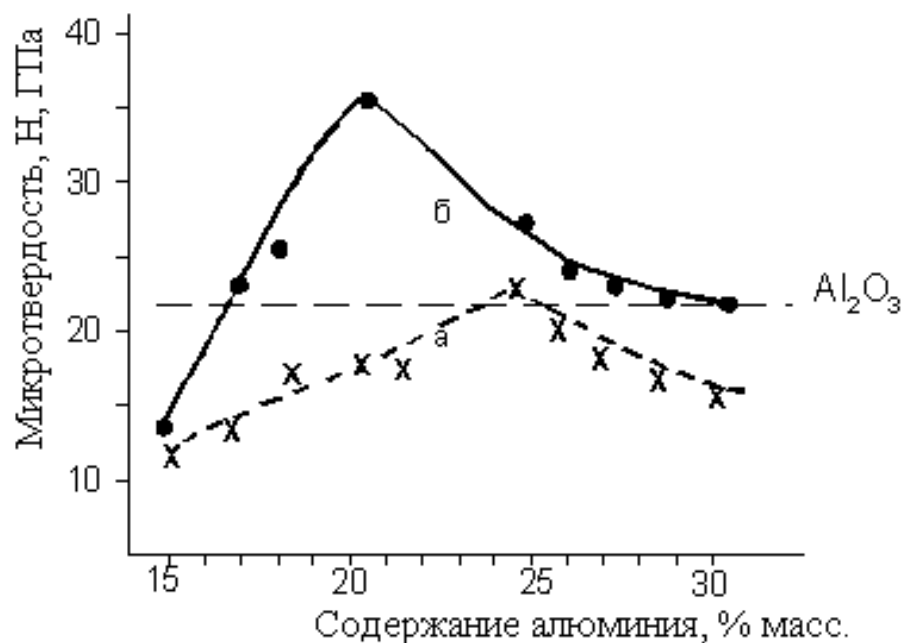


Рисунок 42 – Зависимость микротвердости синтезированного материала от содержания алюминия в шихте Al-Cr₂O₃ для давления прессования образцов 2,5МПа (а) и 640 МПа (б)

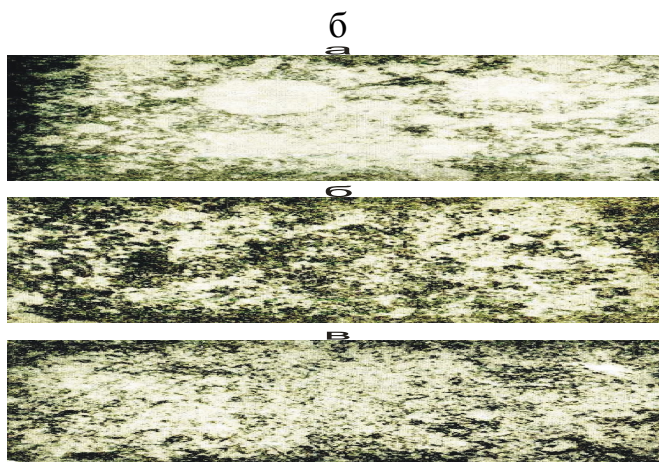
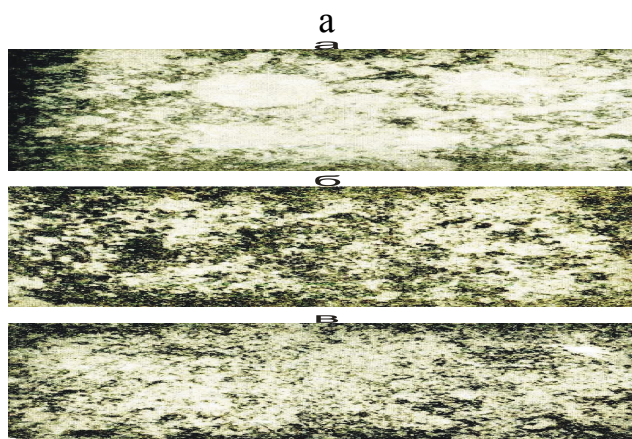
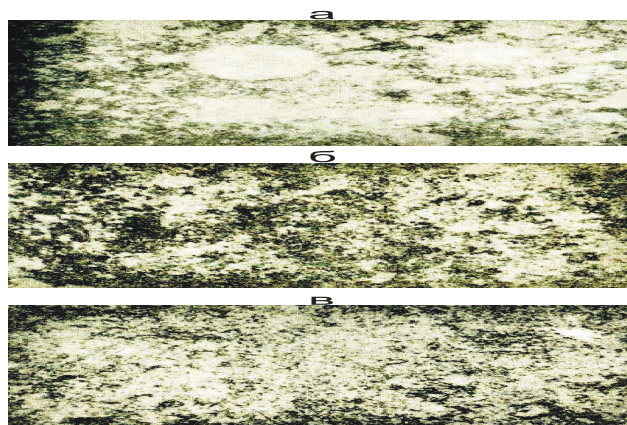
Следствием высокодисперсного пластичного состояния синтезированного материала является то, что исследованных образцах при определении микротвердости практически не наблюдается трещин, либо размеры их очень малы. Рассчитанный коэффициент трещиностойкости [58] K_{IC} составил 0,5 - 1,6 ГПа/м². Все это может быть связано с наличием пластических свойств составляющих фаз образца.

Определения механических свойств зерен различных размеров от 500 до 220 мкм на сжатие путем их раздавливания, показало, что на индикаторных диаграммах разрушения отчетливо наблюдается площадка текучести (рисунок 44). Следует отметить, что с повышением давления прессования пластическая деформация зерна начинается раньше, как для образцов с содержанием алюминия 20 %, так и для стехиометрического состава – 26,5 % алюминий (рисунок 44). Величина разрушающей нагрузки для всех исследованных зерен оказалась выше у эквивалентных по размерам зерен алмазов который, как известно [144], отличаются высокой прочностью и хрупкостью.

На рисунке 45 представлено значение разрушающей нагрузки, приведенной на зерно в 1000 мкм для сплавов, синтезированных с разным количеством алюминия в шихте.

Величина ее изменяется по кривой с двумя максимумами: первое резкое повышение прочности наблюдается для сплавов с 18-20 % алюминия и связано с высокой пластичностью зерен кермета за счет металлической связки, что подтверждают и индикаторные диаграммы разрушения их зерен (рисунок 43). Именно для сплавов этого состава наблюдается мелкодисперсное, равномерное

распределение выделений металлического хрома по объему образца, обеспечивающее пластические свойства этого кермета.

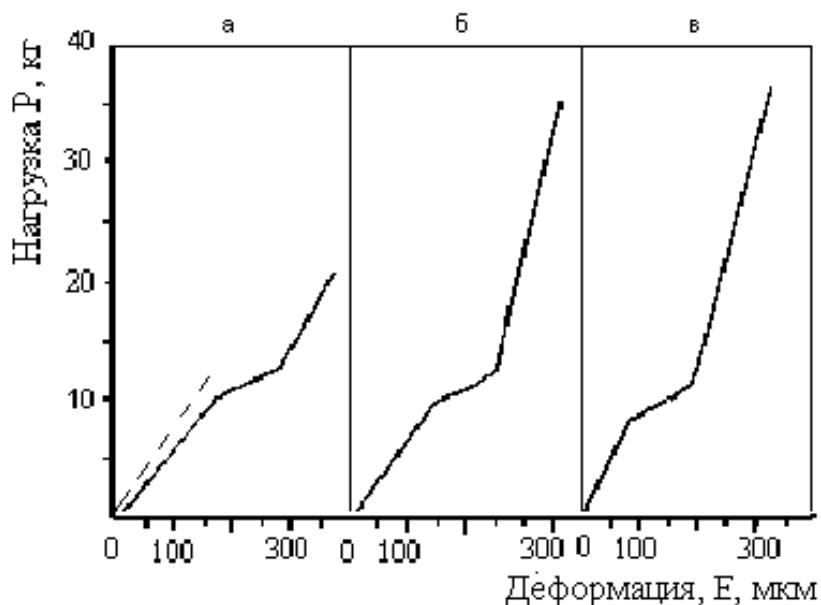


В

Рисунок 43 – Микроструктура синтезированного материала из шихты состава 26,5 % Al+73,5 % Cr₂O₃, сформованной под давлением 2,5 МПа (а), 640 МПа (б), 1280 МПа (в); увеличение 50 раз

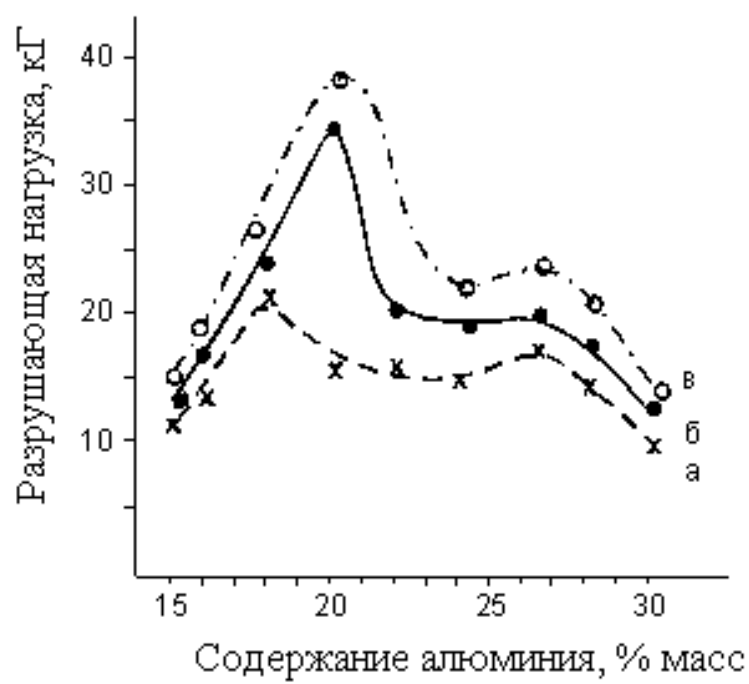
С дальнейшим повышением содержания алюминия в шихте прочность зерен синтезированного материала падает, зерна становятся более хрупкие (рисунки 43, 44), так как состав материала представляет собой 2 твердых раствора на основе решетки Al_2O_3 , а корунд, как известно [130], является хрупким материалов для стехиометрического состава наблюдается некоторое повышение прочности зерен, усиливающееся с повышением давления предварительного прессования. Такое дополнительное повышение прочности материала может быть связано с более дисперсным строением структуры оксидной составляющей синтезированного материала (рисунок 43).

Таким образом, из анализа полученных экспериментальных данных следует, что микротвердость и прочность материала, полученного на основе системы $Al-Cr_2O_3$ методом СВС изменяется, проходя через максимум, в зависимости от состава шихты и давления ее прессования. Наибольшие значения микротвердости 30-37 ГПа и прочности, превышающей прочность корунда в 2 раза, получены для материала, содержащего в шихте от 18 до 20 % (масс.) алюминия и давления прессования 640 МПа. Увеличение давления прессования приводит к более неравновесным условиям протекания синтеза и кристаллизации его продуктов, изменяя фазовый состав в сторону обогащения их Cr_2O_3 с повышением дисперсности структуры.



При давлении прессования: *а* – 2,5 МПа, *б* – 640 МПа, *в* – 1280 МПа (пунктирной прямой приведена диаграмма разрушения корундового зерна [130,144]).

Рисунок 44 – Типичные индикаторы диаграммы разрушения зерен размером 1000 мкм сплавов состава 20 % Al+80 % Cr_2O_3



При давлении прессования: *а* – 2,5 МПа, *б* – 640 МПа, *в* – 1280 МПа.

Рисунок 45 – Зависимость разрушающей нагрузки, приведенной на зерно в 1000 мкм для сплавов, синтезированных с разным содержанием алюминия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технический результат достигается тем, что самоспекающийся состав для кладки огнеупорных изделий, включающий алюминий, глину огнеупорную, жидкое стекло, магнезит и дополнительно содержит магния сульфат. Алюминиевый порошок служит восстановителем. Сульфат магния является связующим компонентом, который придает кладочному раствору необходимую пластичность, а в процессе естественной сушки до проведения СВС обеспечивает всей конструкции футеровки печи необходимую строительную прочность.

Добавление к самоспекающемуся огнеупорному составу сульфата магния способствует образованию адсорбционного комплекса с жидким стеклом, в результате чего происходит упрочнение и уплотнение массы, а следовательно, и улучшение технических характеристик кладки, таких, как прочность при сдвиге, шлакоустойчивость и огнеупорность. Использование в смеси сочетания в виде магния сульфата и глины огнеупорной усиливает пластифицирующие свойства этих компонентов по сравнению с пластифицирующими свойствами каждого компонента в отдельности. При этом достигаются оптимальные условия не только для пластификации смеси, но и для образования структуры кладки, что способствует повышению ее прочности. Сочетание предлагаемых ингредиентов в самоспекающемся составе позволяет получить кладку с огнеупорностью 1820 - 1860°C, пределом прочности при сдвиге 20 - 25 МПа, глубиной разъедания шлаком 0,7 - 0,9 мм за счет усиления его пластифицирующих свойств, образования адсорбционного комплекса и мелкопористых высокоогнеупорных фаз, тугоплавких и плотных оксидов в смеси при экзотермических реакциях.

Экзотермические реакции в составе протекают с большим выделением тепла, продукты спекания получаются в жидком виде, и чтобы их получить в твердом состоянии, вводят наполнитель-магнезит как регулятор оптимального режима спекания (1000 - 1950°C), который одновременно участвует и в процессе самоспекания.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: о прошлом, настоящем и будущем // Цветная металлургия. – 2006. – №5. – С.5-8.
- 2 Боровинская И.П. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. – Черноголовка: Территория, 2003. – С.178-185.
- 3 Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Сычев А.Е. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц // Цветная металлургия. – 2006. – №5. – С.10-22.
- 4 Юхвид В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. – Черноголовка: Территория, 2001. – С.252-258.
- 5 Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 206, №4. – С.540-543.
- 6 Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.П. Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР. – 1973. – Т.208, №4, – С.892-894.
- 7 Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 255, №1. – С.120-124.
- 8 Юхвид В.И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // Изв. АН СССР, Сер. металлы. – 1980. – № 6 – С.61-64.
- 9 Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Бином, 1999. – 230с.
- 10 Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения // Изв. РАН. Сер.хим. – 1997. – №1. – С.8-32.
- 11 Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 224с.
- 12 Бугаков В.З. Диффузия в металлах и сплавах. – Л.-М.: ГИТТЛ, 1949. – 212 с.
- 13 Архаров В.И., Баланаева Н.А., Богословский В.Н., Стафеева Н.М. Развитие представлений о механизме реакционной диффузии // Защитные покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка, 1971. – № 6. – С. 5—11.
- 14 Розовский А. Я. Кинетика топочимических реакций. – М.: Химия, 1974. 224 с.
- 15 Химия твердого состояния /Под общ. ред. В. Гарнера. – М.: ИЛ, 1961. – 265 с.
- 16 Потапова Л.Б., Ярцев В.П. Механика материалов при сложном напряженном состоянии. – М.:Машиностроение-1, 2005. – 244 с.

- 17 Герцрикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. – М.: Физматгиз, 1960. – 564 с.
- 18 Процессы взаимной диффузии в сплавах // И.Б. Боровский, К.П. Гуров, И.Д. Марчукова, Ю.Э. Угасте. – М.: Наука, 1973. – 360 с.
- 19 Шиняев А.Я. Диффузионные процессы в сплавах. – М.: Наука, 1975. – 223 с.
- 20 Лариков Л.Н., Гейченко В.Б., Фальченко В.М. Диффузионные процессы в упорядоченных сплавах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 216 с.
- 21 Архаров В.И. О роли внешней адсорбции в механизме реакционной диффузии // Физика твердого тела. – Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1970. – Вып. 1. – С.6–13.
- 22 Лариков Л.Н., Лозовская А.В., Полищук Д.Ф. и др. Механизм и кинетика образования и роста интерметаллических прослоек и сварных соединений разнородных металлов // В сб.: Металлофизика. – Киев: Наукова думка, 1969. – № 28. С. 5–49.
- 23 Ле Клер А.Д. Успехи физики металлов. – М.: Metallurgizdat, 1956. – Т.1. – 224 с.
- 24 Janssen M. M. P., Rieck G. D. Reaction Diffusion and Kirkendall–Effect in the Nickel-Aluminum System // Trans. Met. Soc. AIME. – 1967. – Vol.239. – P.1372–1385.
- 25 Рик Г.Д., Бастин Г.Ф., Ван Лоо Дж. Дж. Реактивная диффузия между двумя металлами, включая титан и ниобий // Новые тугоплавкие металлические материалы. – М.: Мир, 1971. – С. 156–170.
- 26 Рябов В. Р. Алитирование стали. – М.: Metallurgiya, 1973. – 238 с.
- 27 Van Loo F. J.J., Rieck G.D. Diffusion in the Titanium-Aluminium System. I Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al Alloys // Acta Metallurgica. – 1973. – Vol.21, № 1. – P.61–71.
- 28 Kidson G.V., Miller G.D.A. Study of the Interdiffusion of Aluminium and Zirconium // Journal of nuclear materials. – 1964. – Vol.1, № 12. – P.61–69
- 29 Козлов Ю.И., Итин В.И. Реакционная диффузия в смеси порошков меди и алюминия // Порошковая металлургия. – 1973. – № 6. – С. 19–28.
- 30 Найбороденко Ю.С., Итин В.И., Белозеров Б.П., Ушаков В.П. Природа фаз и кинетика реакционной диффузии в смеси порошков никеля и алюминия // Изв вузов. Сер. Физика. – 1973. – № 11. – С. 34–40.
- 31 Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.
- 32 Гинстлинг А.М., Броунштейн Б.И. О диффузионной кинетике реакций в сферических частицах // Журн. прикл. химии – 1950. – Т. 23. – №12. – С. 1249–1259.
- 33 Юхвид В.И., Ратников В.И. Технологические варианты и оборудование в СВС-металлургии. – Черноголовка: Препринт, ИСМАН СССР. – Черноголовка, 1989. – С.23.

- 34 Юхвид В.И. Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы. //В Сб.: Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и литые материалы. – Черногловка: Территория, 2001. – С.252-276.
- 35 Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. – М.: Атомиздат, 1967. – 441 с.
- 36 Прибытков Г.А., Итин В.И. Закономерности растворения интерметаллических соединений в металлических расплавах //Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1978. – № 3. –С. 82-84.
- 37 Семенов Н.Н. Цепные реакции. – Л.: Госхимтехиздат, 1934. –555 с.
- 38 Зельдович Я.Б. Теория горения и детонации газов. –М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1944. –71с.
- 39 Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А Теория теплового распространения пламени // Журн. физ. хим. –1938. – Т.12. – Вып. 1. – С.100-105.
- 40 Семенов Н.Н. Теория нормального распространения пламени //Успехи физ. наук. – 1940. – Т. 24, № 4. – С. 433.
- 41 Зельдович Я. Б. К теории распространения пламени // Журн. физ. хим. – 1948. –Т.22. –Вып. 1. –С. 27-49.
- 42 Беляев А.Ф. О горении взрывчатых веществ //Журн. физ. хим. – 1938. – Т.12. –Вып. 1. –С. 93-99.
- 43 Зельдович Я.Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ //Журн. эксп. и теор. физ. – 1942. –Т 12, № 11-12. – С.498-524.
- 44 Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. К теории стационарного горения пороха // Докл. АН СССР. –1959. –Т.129, № 1. – С.153-156.
- 45 Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. – М.: Наука, 1967. – 228 с.
- 46 Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под, ред. А. Г. Мержанова. – Черногловка, 1975. – 292 с.
- 47 Максимов Э. И., Мержанов А. Г., Шкиро В. М. Безгазовые составы, как простейшая модель горения нелетучих К-систем // Физ. гор. и взрыва. – 1965. – № 4. – С.24-30.
- 48 Авдудевский В.С., Бармин И.В., Гришин С.Д. и др. Проблемы космического производства. – М.: Машиностроение, 1980. – 301с.
- 49 Мержанов А.Г. Проблемы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Наука, 2003. – 305с.
- 50 Беляев А.Ф., Комкова Л.Д. Зависимость скорости горения термитов от давления // Журн. физ. хим. – 1950. – Т. 24. – С.1302-1311.
- 51 Пивкина А.Н., Фролов Ю.В., Иванов Д.А. Наноразмерные компоненты высокоэнергетических систем: структура, термическое поведение и горение // Физ. гор. и взрыва. – 2007. –№ 1. – С.60-65.
- 52 А. с. 255221 (СССР). Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений / Мержанов А.Г., Шкиро В.М, Боровинская И.П.; опубл. 25.11.71, Бюл. № 10. – 6с.

53 Проскудина В.К., Боровинская И.П., Ратников В.И., Мержанов А.Г. Стандартизация и сертификация инновационных процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Цветная металлургия. – 2009. – № 1. – С.23-26.

54 Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. Некоторые вопросы теории распространения экзотермической реакции в конденсированной фазе / Металлотермические процессы в химии и металлургии. – Новосибирск: Наука, 1971. – С. 26-31.

55 Шкадинский К.Г., Хаикин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физ. гор. и взрыва. – 1971. – Т.7. – № 1. – С. 19-28.

56 Алдушин А.П., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И. О некоторых особенностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Докл АН СССР. – 1972. – Т. 204, № 5. – С.1139-1142.

57 Вадченко С.Г., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. СВС в тонких пленках. Возможности технологического применения // Цветная металлургия. – 2006. – №5. – С.36-43.

58 Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г. и др. Автоколебательное распространение фронта горения в гетерогенных конденсированных средах // Физ. гор. и взрыва. – 1973. – Т.9. – № 5. – С.613-626.

59 Алдушин А.П., Хайкин Б. И. К вопросу о распространении фронта горения при реакционной диффузии в конденсированных смесях // В кн.: Теория и технол. металлотермич. процессов. – Новосибирск: Наука, 1974. – С. 11-22.

60 Алдушин А.П., Хайкин Б. И. К теории горения смесевых систем, образующих конденсированные продукты реакции // Физ. гор. и взрыва. – 1974. – Т.10. – № 3. – С. 313-323.

61 Алдушин А. П., Каспарян С. Г., Шкадинский К. Г, Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях, образующих двухфазные продукты // Горение и взрыв. Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – М.: Наука, 1977. – С.207-212.

62 Писклов А.В., Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. Безгазовое горение слоевого пакета в неадиабатических условиях // Цветная металлургия. – 2006. – №5. – С.102-108.

63 Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.П. Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР. – 1973. – Т.208. – № 4. – С. 892-894.

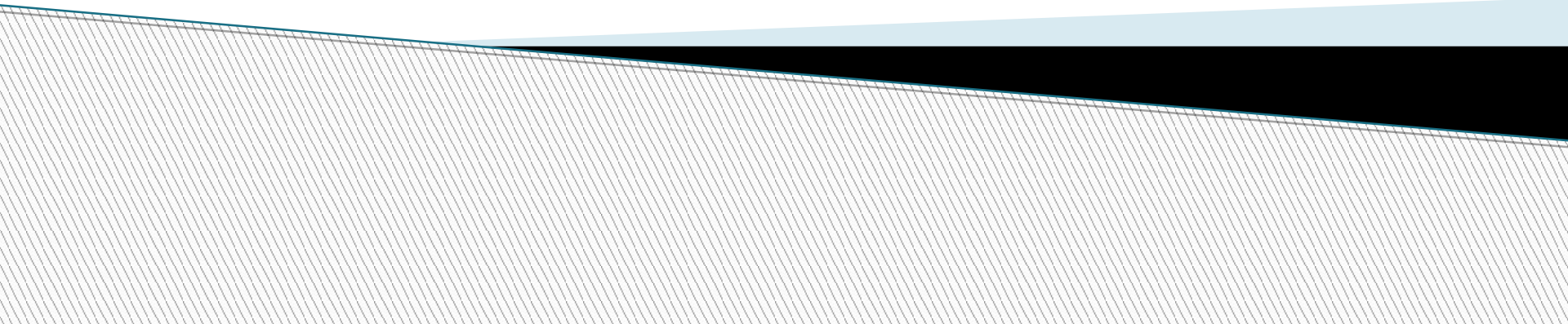
64 Кванин В.Л., Балихина Н.Т. Получение крупногабаритных твердосплавных изделий – одно из технологических направлений, использующих процесс СВС // Цветная металлургия. – 2006. – №5. – С.50-61.

65 Новиков Н.П., Боровинская И. П., Мержанов А.Г. Зависимость состава продуктов и скорости горения в системах металл-бор от соотношения реагентов // Физ. гор. и взрыва. – 1974. – Т.10. – № 2. – С.201-206.

- 66 Шкиро В.М., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка, 1975. – С.253-258.
- 67 Pivkina A., Frolov Y., Zavyalov S. Thermal Properties of Nanosized Energetic Materials // Proceedings of 30th International Pyrotechnics Seminar, 23-27 june 2003. San Malo, France. – 2003. – P.555-557.
- 68 Hardt A.P., Phung P.V. Propagation of Gasless reactions in Solids // J. Analytical study of Exothermic intermetallic reaction rates. Comb. and Flame. – 1973. – Vol.21. – № 1. –P.77-89.
- 69 Викторов С.Б., Губин С.А., Маклашова И.В., Пепекин В.И. Прогнозирование детанационных характеристик безводородных взрывчатых веществ // Химич. физика. – 2005. –Т.24. – №12. – С.22-45.
- 70 Мержанов А.Г. Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 233. – № 6. –С.1130-1133.
- 71 Алдушин А.П., Мержанов А.Г. Безгазовое горение с фазовыми превращениями // Докл. АН СССР. – 1977. –Т.236. –№ 5. –С.1133-1136.
- 72 Некрасов Е. А. Исследование процессов воспламенения и горения гетерогенных безгазовых систем с использованием диаграмм состояния: автореф. ...канд. физ.-мат. наук: 02.10.80. –Томск, 1980. –18 с.
- 73 Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Алдушин А. П. Расчет критических условий теплового взрыва систем Ш–В и Та–С на основе диаграмм состояния // Физ. гор. и взрыва. – 1980. – Т.16. – № 3. – С.113-120.
- 74 Кубашевский О., Олкокк С. Б. Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
- 75 Трофимов Е.А., Михайлов Г.Г., Самойлова О.В. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе Pb-Ag-Zn // Цветная металлургия. – 2008. – №3. – С.31-34.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**На тему: «Закономерности фазовых
и структурных превращений при
горении алюмохромитных систем
огнеупорных материалов»**



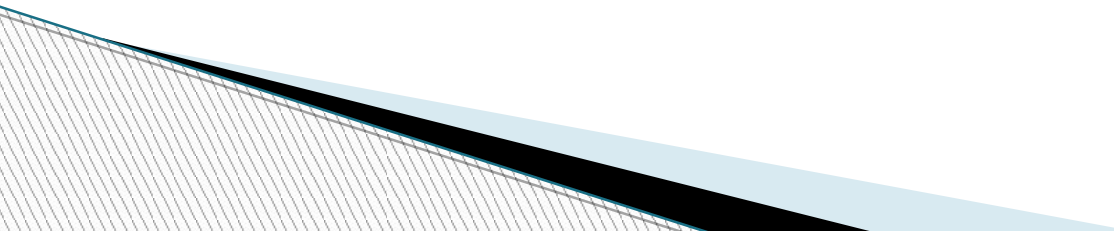
- ▶ В связи с ростом экономики Республики Казахстан, увеличивается темпы роста металлургической промышленности. Как известно, при производстве металлов, химических и нефтехимических продуктов и других материалов широко применяют различные тепловые агрегаты, работающие при весьма высоких температурах используя различные огнеупорные, жаростойкие и теплоизоляционные материалы.

- ▶ Метод СВС впервые был применен для синтеза тугоплавких неорганических соединений. За последующие годы круг продуктов СВС настолько расширился, что их количество сейчас не поддается точному подсчету. Ясно лишь, что счет идет на сотни. Поэтому в современном, расширенном понимании СВС представляет собой процесс горения любой химической природы, приводящий к образованию ценных в практическом отношении твердых материалов. Среда, способная реагировать в режиме СВС, может быть самой разной: твердой, жидкой, газообразной, смешанной. Важно лишь, чтобы остывший продукт горения представлял собой твердое вещество с полезными эксплуатационными свойствами.

- ▶ 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 информативностью легко измеряемых характеристик процесса, сделали горение не только объектом, но и одним из самых изящных методов физико-химических исследований. Ярким примером этого положения служит изучение процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Основоположником теории СВС является академик РАН А.Г. Мержанов.

- ▶ Среди разнообразных систем, способных к СВС, значительный интерес представляют системы с восстановительной стадией. Горение в таких системах имеет две принципиально различные стадии – восстановление элементов из оксидов и вслед за ней взаимодействие элементов между собой и с добавками. Типичными представителями таких систем могут служить тонкодисперсные сухие смеси $\text{SiO}_2 + \text{Al}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ и др.
- ▶ Следует отметить, что, в основном, производство всех видов огнеупорных материалов основано на использовании алюмотермитных реакций, которые сопровождаются выделением большого количества тепла.

- ▶ Все процессы СВС относятся к разряду гетерогенных, т.е. скорость реакции и теплота выделения пропорциональны удельной поверхности реагентов. Следовательно, чем меньше размер частиц компонентов смеси СВС, тем выше скорость процесса. Известно, что протекание СВС огнеупорных материалов сильно зависит от природы используемых марок алюминия – от дисперсности меняются температура воспламенения шихты и характеристика процесса горения. Удельная поверхность частиц является самостоятельным термодинамическим параметром системы, изменение которого вызывает соответствующие изменения других равновесных свойств системы.

- Исходя из результатов проведенных экспериментов в отношении осуществления СВС-процесса в системе $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$, можно сделать следующие выводы:
- ▶ положительную роль в осуществлении СВС-процесса играют высокая дисперсность и чистота алюминия, входящего в шихту. Основным определяющим фактором, влияющим на протекание реакций синтеза в системе $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$, в пределах условий проведенного эксперимента, является дисперсность алюминиевого порошка. Наиболее оптимальным является порошок с дисперсностью не более 200 мкм;
 - ▶ экспериментально показано, что для протекания СВС-процесса в системе $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$, с уменьшением дисперсности алюминия, необходимо увеличение его количества. Установлено, что повышение концентрации алюминия в шихте приводит к изменению фазового состава конечных продуктов. Это в свою очередь может отрицательно сказаться на их огнеупорности.
- 

- ▶ Исследования показали, что в волне горения смесь исходных реагентов претерпевает ряд физических и химических превращений. Согласно модели этих процессов по литературным данным , после плавления исходного окисла (Me_xO_y) образуется сплошная среда, в которой распределены капли Al и частицы неметалла. В зоне химического превращения капли и частицы взаимодействуют с исходным окислом независимо. Затем, после образования между ними «мостика» из Al_2O_3 , протекают обменные реакции.

- ▶ При горении смеси во фронте одновременно протекает несколько окислительно-восстановительных реакций. Взаимодействие восстановленного металла с неметаллами и полнота протекания этих процессов в значительной степени определяют химический состав конечных продуктов синтеза .

В результате должен быть получен материал, состоящий из индивидуальных фаз Cr, Al_2O_3 и Cr_2O_3 . По данным проведенного рентгенофазового анализа продуктов высокотемпературного синтеза установлено, что синтезированный материал состоит из Al_2O_3 и Cr_2O_3 , образующих два твердых раствора, и металлической фазы (хром).

- Образование твердых растворов в результате горения смеси порошков Cr_2O_3 и Al свидетельствует о том, что в процессе восстановления хрома параллельно идет взаимодействие его с непрореагировавшим Cr_2O_3 , так что состояние системы соответствует области монотектического расслоения. В двух жидких или, точнее для нашего случая, квазижидких (так как система неравновесная) растворах Cr- Cr_2O_3 , одновременно идет растворение разного количества Al_2O_3 в соответствии с диаграммой непрерывного ряда твердых растворов Al_2O_3 - Cr_2O_3 .

- ▶ Уширение линий твердого раствора, то есть с меньшим количеством Al_2O_3 относительно линий второго, возможно, связано с дефектностью решетки или с малыми размерами блоков когерентного рассеяния, вызванными кристаллизацией с высокими скоростями из более высокотемпературной области, что соответствует кривой солидуса на диаграмме состояния.

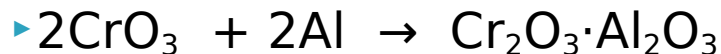
Структура образца после прохождения синтеза при визуальном осмотре может быть охарактеризована как пористая, губчатого строения. Большое количество пор в поверхностных слоях образца сменяется пустотами внутри его, занимающими большую часть объема.

- ▶ При проведении СВС-процессов на практике часто приходится варьировать содержание алюминия, что оказывает влияние на прочность образцов, которые определяется целым набором факторов: фазовым составом, микросложением, пористостью и т.д.

- ▶ Материал, синтезируемый в процессе горения шихты с 15 %-ным содержанием алюминия, фазовый состав которого характеризуется наличием двух твердых растворов с большим содержанием Cr_2O_3 , имеет высокую плотность (4,75 г/см³), но в образцах при этом формируется значительная пористость.

Необходимо также отметить, что существенное влияние на свойства изучаемых образцов оказывает температура горения, на которую влияют потери тепла в зоне реакции, вызванные конкретными условиями теплоотвода.

► Процессы горения с участием высших оксидных смесей допускают два варианта СВС литых оксидных материалов: первый вариант – с неполным восстановлением исходных оксидов, а второй – с полным восстановлением исходных оксидов. Термодинамический анализ таких двойных систем, как оксид хрома (CrO_3) - активный металл (Al, Fe, Ti, La и т.д.), свидетельствует, что при частичном восстановлении до Cr_2O_3 , развиваются высокие температуры, а конденсированным продуктом синтеза является только оксидная фаза, т.к. металлическая отсутствует. В технологии получения хромита металла горение и последующее формирование литого слитка обеспечивается за счет взаимодействия оксида хрома (VI) с металлом или неметаллом:



- ▶ При изучении высокотемпературного синтеза уделяли основное внимание формированию химического состава металлического и оксидного слоев, а также конкуренцию химических превращений в волнах горения. Наиболее тугоплавкой является оксидная фаза.

- ▶ После прохождения фронта горения продукты синтеза некоторое время представляют собой гетерогенный расплав, в котором оксидная и металлическая фазы взаимно не растворяются. Вследствие разности в плотностях под действием гравитации или центробежного воздействия происходит взаимное движение фаз, т.е. в таком расплаве под действием силы тяжести происходит разделение фаз - тяжелая (металлическая) оседает, легкая (оксидная) всплывает. 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.

- ▶ Технический результат достигается тем, что са моспекающийся состав для кладки огнеупорных изделий, включающий алюминий, глину огнеупорную, жидкое стекло, магнезит и дополнительно содержит магнезия сульфат. Алюминиевый порошок служит восстановителем. Сульфат магнезия является связующим компонентом, который придает кладочному раствору необходимую пластичность, а в процессе естественной сушки до проведения СВС обеспечивает всей конструкции футеровки печи необходимую строительную прочность.

- ▶ Добавление к самоспекающемуся огнеупорному составу сульфата магния способствует образованию адсорбционного комплекса с жидким стеклом, в результате чего происходит упрочнение и уплотнение массы, а следовательно, и улучшение технических характеристик кладки, таких, как прочность при сдвиге, шлакоустойчивость и огнеупорность. Использование в смеси сочетания в виде магния сульфата и глины огнеупорной усиливает пластифицирующие свойства этих компонентов по сравнению с пластифицирующими свойствами каждого компонента в отдельности.

- ▶ При этом достигаются оптимальные условия не только для пластификации смеси, но и для образования структуры кладки, что способствует повышению ее прочности. Сочетание предлагаемых ингредиентов в самоспекающемся составе позволяет получить кладку с огнеупорностью 1820 - 1860°C, пределом прочности при сдвиге 20 - 25 МПа. глубиной разъедания шлаком 0,7 - 0,9 мм за счет усиления его пластифицирующих свойств, образования адсорбционного комплекса и мелкопористых высокоогнеупорных фаз, тугоплавких и плотных оксидов в смеси при экзотермических реакциях.

- ▶ Экзотермические реакции в составе протекают с большим выделением тепла, продукты спекания получаются в жидком виде, и чтобы их получить в твердом состоянии, вводят наполнитель-магнезит как регулятор оптимального режима спекания (1000 - 1950°C), который одновременно участвует и в процессе самоспекания.

**СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ!**

