

СОЗДАНИЕ БЕЗОТХОДНОЙ, ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗА СЧЕТ ТЕПЛА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ СВС

С.Х. Акназаров¹, А.Ж. Мутушев¹, Juan María Gonzalez-Lea², О.С. Байракова¹, Е.А. Пономарева¹, И.К. Аллан¹, С.Е. Кыдырали¹

¹ТОО «НПТЦ Жалын» г. Алматы, Казахстан.

²Кафедра физики конденсированных сред, факультет естественных наук, Университет Кадиса, г. Кадис, Испания

АННОТАЦИЯ

Для определения скорости горения шихты для получения диборида алюминия использовалась стальная труба с заваренным дном в виде стакана. На боковой поверхности по вертикали были просверлены отверстия на расстоянии 5 см для термопар. Поджиг проводился сверху электроимпульсом, подаваемым на нихромовую спираль через ЛАТР. Для фиксации скорости горения использовались хромель-алюмелевые термопары. Сигнал от термопары записывался на двухканальном USB осциллографе Acute TS2212F.

Перед проведением экспериментов по определению влияния гранулометрического состава все исходные порошки просушивались. Затем проводился рассев порошков на фракции. После подготовки порошки дозировали в соответствии с рассчитанным составом и тщательно смешивали для равномерного распределения компонентов между собой.

Несмотря на то, что полученный сплав не образует единый плотный слиток и представлен в виде корольков в шлаковой фазе можно утверждать, что избыток алюминия в 10-20 % способствует максимальному развитию скорости проплавления шихты.

Ключевые слова: СВС, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, адиабатическая температура.

Введение. Определение условий проведения экспериментальных работ по синтезу целевых материалов методом СВС.

Развитие новой техники и технологии во многом связано с созданием новых материалов способных работать в условиях высоких скоростей, температур. Чтобы удовлетворять этим требованиям материалы должны обладать комплексом физико-химических и механических свойств.

Рассматривая СВС как разновидность гетерогенного горения можно выделить три стадии процесса:

1) Смешение компонентов при комнатной или слегка повышенной температуре, когда химическая реакция еще не идет;

2) Инициирование экзотермической химической реакции (воспламенение, зажигание);

3) Самоподдерживающееся протекание химической реакции, которое происходит без участия внешних источников тепла и приводит к образованию продуктов сгорания (в случае СВС ценных с практической точки зрения химических соединений, порошков, материалов или даже готовых изделий).

В последнее время многие исследования направлены на создание бескислородных тугоплавких соединений на основе боридов алюминия, отличающиеся высокой тугоплавкостью, высокими энергетическими характеристиками. Бориды алюминия перспективное энергетическое соединение для высокоэнергетических систем различного назначения [1,2].

В настоящее время отсутствует эффективная технология его получения. Наибольшее

Источник финансирования исследований. Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан. Работа выполнена в рамках проекта AP 08857190.

распространение получили печные технологии методом металлотермии [2]. Ведущиеся разработки способов получения боридов металлов в мире ведутся в разных направлениях различными способами. В России разработаны способы получения боридов алюминия электролизом расплавов, состоящей из смеси щелочных и щелочноземельных металлов, их оксидами с использованием флюсов, этот метод считается довольно простым технологически, но связан с трудностью получения продуктов определенного состава [3]. Одним из способов получения диборидов алюминия является прямой синтез из элементов при высоких температурах [4]. Разработан способ получения диборидов алюминия из криолитных расплавов (Турция) [5]. Разработан метод получения диборидов в режиме теплового взрыва [6,7] (Израиль). Промышленным методом получения диборидов основных производителей сплавов бора (Турция, США, Россия) является печной металлотермический метод.

Дибориды алюминия вводят в стали и в некоторые сплавы цветных металлов (алюминия, меди, никеля и др.), что придает им мелкозернистость и заметно улучшает их механические свойства. Добавки бора в быстрорежущую сталь значительно улучшают ее режущие свойства. Это объясняется тем, что образующиеся при высокой температуре бориды металлов обладают большой твердостью и износостойкостью.

Композиционный материал алюминий-бор характеризуется сочетанием высокой прочности, предела выносливости, модуля упругости с высокой работой разрушения. В связи с чем, бориды алюминия используются в машиностроении для производства износостойких деталей подверженных высоким нагрузкам и действию агрессивных сред.

В связи с малой плотностью, химической стойкостью, прочностью и другими ценными свойствами бориды алюминия находят применение в промышленности, включая ядерную энергетику.

Используемый метод СВС достаточно новый, но получил широкое распространение в

области получения тугоплавковых материалов и различных композиционных материалов. Метод прост в осуществлении, экологичен, не требует высоких материальных затрат и сложного технологического оснащения. Получаемый этим методом продукт отличается высокой чистотой. Используемая технология позволяет получить материалы с заданным составом. Побочные продукты не требуют специальной утилизации, так как не содержат вредных примесей, и могут быть использованы в производстве новых товарных материалов (абразивы, цементы, строительные наполнители). Ранее проведенные исследования в данной области отличаются: режимом работы СВС, технологическим регламентом, перерабатываемым сырьем и конечным продуктом [8].

Методы исследования

Синтез диборида алюминия из борного ангидрида проводился алюминотермическим способом в режиме СВС. Исходными компонентами являлись триоксид бора и алюминий в виде порошков.

Известно, что процесс восстановления при металлотермических реакциях ускоряется с измельчением компонентов шихты, то есть по мере увеличения поверхности восстановителя [6].

Степень измельчения шихтовых материалов является одним из важнейших факторов, определяющих показатели выпечки плавки. Использование восстановителя различной крупности может изменять не только скорость проплавления шихты, но и выход целевого продукта. Как показывает практика производства металлов и сплавов выпечным алюминотермическим способом, что для трудно восстанавливаемых элементов, таких как Ti, Si, Cr, Zr, В, V и др., размер частиц оксидов не должен превышать 0,5 мм. Размер же алюминиевого порошка выбирается в зависимости от крупности оксидов и условий проведения процесса [7, 8].

Для максимального развития восстановительных реакций размер восстановителя должен выбираться таким образом, чтобы

после смешивания шихтовых материалов в каждой элементарной части шихты, вступающей в реакцию, компоненты находились в стехиометрическом соотношении (с учетом коэффициента восстановимости оксидов). Соотношение между крупностью оксидов и восстановителя определяется как условиями, обеспечивающими наиболее равномерное смешивание шихты (что выполнимо при использовании частиц одинаковой крупности), так и соотношение их грамм-эквивалентных объемов. Для большинства оксидов, имеющих значение для алюминотермических процессов, грамм-эквивалентный объем превышает грамм-эквивалент алюминия в 1,5-2 раза. В таблице 1 приведены соотношения грамм-эквивалентных объемов некоторых трудно восстанавливаемых оксидов [8].

Если принять, что зерна компонентов шихты имеют сферическую форму, диаметр частиц алюминия при стехиометрическом соотношении компонентов должен находиться в пределах 0,8-0,9 диаметра зерна восстанавливаемого оксида [9].

Следовательно, наиболее полного протекания алюминотермического восстановления можно ожидать при использовании оксидов и восстановителя близкой крупности.

Таблица 1 – Соотношение грамм-эквивалентных объемов восстанавливаемых оксидов $V_{ок}$ и алюминия V_{Al}

Восстанавливаемый оксид	$V_{ок}$	$V_{ок}/V_{Al}$	$d_{ок}/d_{Al}$	Восстанавливаемый оксид	$V_{ок}$	$V_{ок}/V_{Al}$	$d_{ок}/d_{Al}$
B_2O_3	6,3	1,9	0,8	TiO_2	5,2	1,6	0,9
Cr_2O_3	4,8	1,5	0,9	V_2O_5	5,4	1,6	0,9
Mn_2O_3	5,9	1,8	0,8	ZrO_2	5,6	1,7	0,8
SiO_2	6,5	2,0	0,8	Nb_2O_5	5,7	1,7	0,8

Исходя из принятой крупности оксидной части шихты, размер восстановителя должен подбираться равным размеру оксидов только в том случае, когда это обеспечивает необходимые условия для нормальной скорости проплавления шихты. На рисунке 1 приведена зависимость скорости горения шихты от крупности восстановителя.

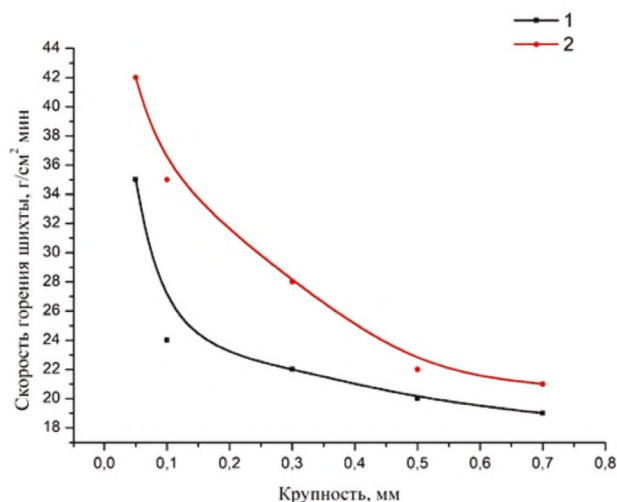


Рисунок 1 – Зависимость скорости проплавления шихты от крупности алюминия при стехиометрическом соотношении компонентов

1 – выплавка металлического хрома; 2 – выплавка металлического ванадия

Результаты исследования. Увеличение крупности восстановителя приводит к снижению скорости процесса горения. Однако чрезмерное измельчение шихтовых материалов может отрицательно сказываться на показателях процесса, так как крупность восстановителя влияет не только на скорость процесса, но и на выход сплава [7]. Переизмельчение восстановителя приводит к снижению выхо-

да целевого компонента в результате того, что образующиеся мелкие корольки расплава «запутываются» в шлаке [8].

На практике оптимальная крупность восстановителя, как правило, определяется экспериментальным путем.

Для определения скорости горения шихты для получения диборида алюминия исполь-

зовалась стальная труба с заваренным дном в виде стакана. На боковой поверхности по вертикали были просверлены отверстия на расстоянии 5 см для термопар. Поджиг проводился сверху электроимпульсом, подаваемым на нихромовую спираль через ЛАТР. Для фиксации скорости горения использовались хромель-алюмелевые термопары. Сигнал от термопары записывался на двухканальном USB осциллографе Acute TS2212F. Линейная скорость горения рассчитывалась по формуле (2).

Перед проведением экспериментов по определению влияния гранулометрического состава все исходные порошки просушивались. Затем проводился рассев порошков на фракции. После подготовки порошки дозировали в соответствии с рассчитанным составом и тщательно смешивали для равномерного распределения компонентов между собой.

На рисунке 2 приведена схема установки для определения скорости горения.

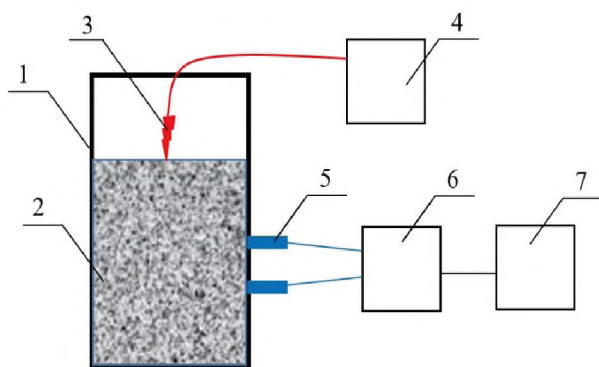


Рисунок 2 – Схема установки для определения скорости горения шихты

1 – тигель; 2 – шихта; 3 – нихромовая спираль; 4 – ЛАТР; 5 – термопары; 6 – двухканальный USB осциллограф; 7 – персональный компьютер

Подготовленную шихту загружают в тигель и уплотняют. Для сопоставимости результатов вес шихты во всех экспериментах был постоянен, так же, как и ее плотность. Для этого тщательно перемешанную шихту помещали в реактор порционно и прессовали по мере загрузки. Сверху размещали запал.

В экспериментах для получения боридов алюминия использована шихта, состоящая из следующих компонентов: борный ангидрид, алюминий, селитра и плавиковый шпат. Выбор компонентов и их процентное содержание обоснованы и рассчитаны в предыдущем этапе работы [8]. Состав шихты, %:

B_2O_3 – 32,63
 KNO_3 – 16,31
 Al – 44,4
 CaF_2 – 6,66.

При проведении экспериментов по кинетике процесса синтеза AlB_2 в режиме СВС и по влиянию на нее крупности компонентов был использован алюминий марки АП. В таблице 2 приведена зависимость скорости горения шихты от дисперсности алюминия.

Таблица 2 – Зависимость скорости горения от крупности алюминия

Крупность алюминия, мм	Время протекания процесса, с	Скорость горения, г/см ³ ·мин
0,056	23	2,04
0,125	35	1,35
0,500	28-30	1,30
0,630	38	1,23
Не рассеянный	35-36	1,34

При крупности алюминия 0,63 мм наблюдалась самая низкая скорость горения, рассредоточение корольков сплава по всему объему шлака – плохое фазоразделение. При крупности алюминиевого порошка 0,056 мм и менее происходило бурное горение смеси с разбросом продуктов реакции по стенкам реактора, слиток сплава образовался, но с большими потерями. Оптимальная крупность алюминия для данного состава шихты – 0,125-0,50 мм, которая обеспечила скорость горения достаточную для полноты протекания процесса и хорошего фазоразделения его продуктов. Скорость горения не рассеянного алюминия обусловлена тем, что порошок используемой марки на 72,2 % состоит из фракции 0,056 мм.

Важное влияние на скорость процесса при любом способе плавки оказывает степень уплотнения шихты [8]. Для определения влияния плотности шихты выбранного состава на скорость проведен ряд экспериментов. Проведены плавки с плотностью шихты, г/см³: 0,80; 1,08; 1,18; 1,74. Способ ведения плавки – поджиг сверху. На рисунке 3 приведена зависимость скорости горения от плотности.

В проведенных экспериментах оптимальная плотность шихты составила 1,08-1,18 г/см³. При этих плотностях развивается доста-

точно высокая скорость горения и обеспечивается высокое содержание бора в корольке сплава.

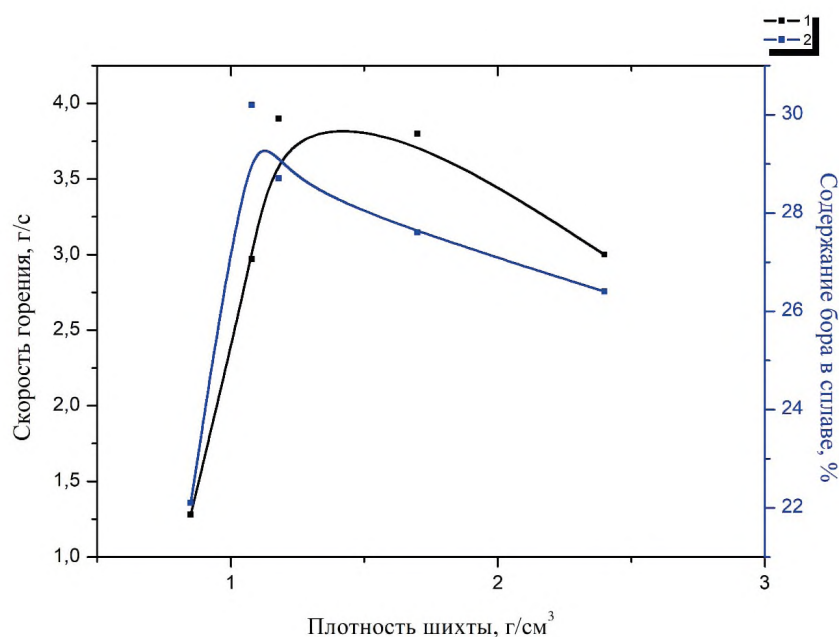


Рисунок 3 – Влияние плотности шихты на скорость горения и содержание бора в сплаве
1 – скорость горения; 2 – содержание бора

Обсуждение результатов. Влияние количества восстановителя на скорость проплавления шихты при получении диборида алюминия

Скорость процесса восстановления оксида, процент извлечение восстанавливаемого металла и содержание в сплаве алюминия могут резко меняться даже при небольших колебаниях количества восстановителя в шихте. Алюминий, добавленный сверх расчетного, расходуется на повышение полноты протека-

ния реакции. Превышение количества восстановителя выше определенных пределов приводит к его переходу в сплав.

Для таких оксидов, как V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 и др. избыток алюминия выше стехиометрии способствует увеличению скорости горения и полноте восстановления. Для легко восстанавливаемых оксидов – MoO_3 , WO_3 и др. часто применяется недостаток алюминия или используются балластирующие добавки для предотвращения бурного течения реакции и снижения скорости процесса [1,2].

На скорость процесса синтеза диборида алюминия в режиме СВС кроме дисперсности исходных компонентов, плотности шихты влияет количество алюми-

ния. Для выбора оптимального количества алюминия проведена серия экспериментов. Рассчитано стехиометрическое количество алюминия по реакциям восстановления борного ангидрида и калийной селитры:



В таблице 3 приведены варианты состава шихты и скорость ее горения в зависимости от количества алюминия. Во всех экспериментах крупность алюминия составляла 0,10-0,25 мм.

Таблица 3 – Зависимость скорости горения системы от количества алюминия в шихте

№	Компоненты, г			Избыток Al, %	Вес шихты, г	Скорость горения, г/с	Примечание
	B_2O_3	KNO_3	Al				
1	50,00	25,00	68,04	–	143,04	1,43	Нет фазоразделения, спек
2	50,00	25,00	74,84	10	149,84	1,56	Нет фазоразделения, мелкие корольки
3	50,00	25,00	78,25	15	153,25	1,82	Нет фазоразделения, мелкие корольки
4	50,00	25,00	81,65	20	156,65	1,96	Нет фазоразделения, крупные корольки
5	50,00	25,00	85,05	25	160,05	1,86	Нет фазоразделения, крупные корольки
6	50,00	25,00	88,45	30	163,45	1,70	Нет фазоразделения, крупные корольки

Исходя из приведенных данных можно сделать вывод, что скорость горения исследуемой системы увеличивается при избытке содержания алюминия до 20 %. Дальнейшее увеличение алюминия приводит к снижению скорости горения.

Аналогичные эксперименты проведены с алюминием крупностью 0,4-0,5 мм. На рисунке 4 графически представлено изменение скорости горения исследуемой системы в зависимости от количества алюминия.

На кривые изменения скорости горения можно выделить две области: кинетическую (восходящая часть кривой), обусловленную реакциями взаимодействия на поверхности конденсированных фаз с участием газовой фазы, и диффузионную (нисходящая часть кривой), протекающую только в жидкой фазе благодаря избытку алюминия и расплавлению оксидов.

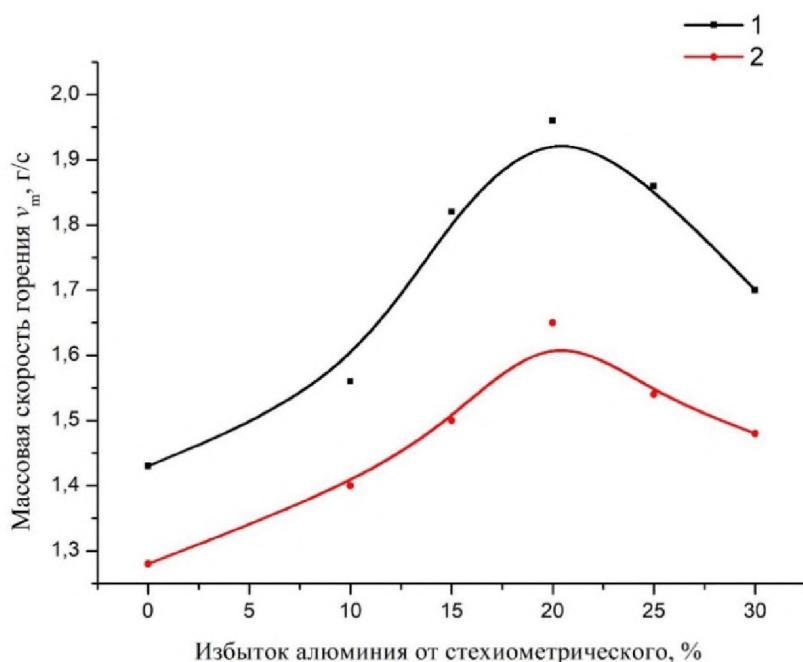


Рисунок 4 – Зависимость скорости горения шихты от дисперсности и избытка алюминия

1 – крупность алюминия 0,10-0,25 мм; 2 – крупность алюминия 0,40-0,50 мм

Выводы. Установлено, что выбранные шихтовые материалы соответствуют предъявляемым требованиям по физико-химиче-

ским свойствам к материалам, применяемым в СВС-металлургии.

При увеличении плотности шихты выше 1,18 г/см³ происходит снижение скорости и увеличение содержания бора. Вероятно, причиной снижения скорости уплотненной шихты является ухудшение условий просачивания жидкого расплава в глубь шихты.

Другим наиболее важным технологическим фактором, влияющим на скорость алюминотермического восстановления оксидов, является количество восстановителя.

Анализ результатов экспериментов позволяет сделать вывод об одинаковом характере изменения скорости горения системы при избытке восстановителя в шихте. Увеличение скорости при избытке до 20 %, вероятно объясняется тем, что увеличивается реакционная площадь компонентов шихты. Кроме того,

увеличение скорости может объясняться уменьшением тепловых потерь вследствие сокращения времени плавки. При увеличении избытка алюминия свыше 20 % от стехиометрии наблюдаемое уменьшение скорости горения объясняется уменьшением удельной теплоты процесса из-за плавления избытка алюминия, играющего роль балласта.

Несмотря на то, что полученный сплав не образует единый плотный слиток и представлен в виде корольков в шлаковой фазе можно утверждать, что избыток алюминия в 10-20 % способствует максимальному развитию скорости проплавления шихты.

Плавление шихты без флюсующих добавок, снижающих вязкость шлаковой составляющей расплава и способствующих полному фазоразделению, не отражает всю кинетику (скорость течения реакций, скорость опускания капли восстановленного металла, формирование слитка) процесса восстановления оксидов алюминием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Podergin V.A. / Metallotermicheskie sistemy` . – M.: Metallurgiya. – 1972. – 189 s
- 2 Zhuxoviczkij A.A., Shvarczman L.A. / Fizicheskaya ximiya, – M.: Metallurgiya. – 1960. – 520 s
- 3 Vladimirov A.N. / Termodinamicheskie raschety` ravnovesiya metallurgicheskix reakcij. – M.: Metallurgiya. – 1970. – 528 s
- 4 Krestovnikov A.N. i dr. / Spravochnik po raschetam metallurgicheskix reakcij. – M.: Metallurgiya. – 1963. – 416 s
- 5 Morachevskij A.G., Sladkov I.B. / Termodinamicheskie raschety` v metallurgii. Spravochnik. – M.: Metallurgiya. – 1993. – 304 s
- 6 Merzhanov A.G. History and recent developments in SHS // Ceramics internationa. –. – V. 21. – P. 371-379
- 7 Alexin O.S., Korolek D.V, Suvorov A.K., Suvorov K.A. Raschet adiabaticheskoy temperatury` goreniya e`ntal`pijny`m metodom / SPbGTI (TU): Metodicheskie ukazaniya. – 2001. – 19 s
- 8 Aknazarov S.K., Seisenova A.B., Golovchenko O.Y., Golovchenko N.Y., Gonzalez-Leal J.M. Determination of thermodynamic characteristics of phase-stabilized ammonium nitrate based high-energy solid combustible materials. DOI:10.1080/00102202.2020.1786076. Combustion Science and Technology.

ӨЖС ӘДІСІМЕН РЕАКТИВТІ ЗАТТАРДЫҢ ЭКЗОТЕРМИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯЛАРЫНЫҢ ЖЫЛУЫ ЕСЕБІНЕН МАҚСАТТЫ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУДЫҢ ҚАЛДЫҚСЫЗ, ЖОҒАРЫ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ

Түйіндеме. Алюминий диборидін өндіруге арналған шихтаның жану жылдамдығын анықтау үшін шыны түріндегі дәнекерленген түбі бар болат құбыр пайдаланылды. Бүйір бетінде тігінен термодараларға арналған 5 см қашықтықта тесіктер бұрғыланды. Тұтану жоғарыдан LATR арқылы нихромдық катушкаға берілетін электр импульсі арқылы жүзеге асырылды. Жану жылдамдығын бекіту үшін хромель-алюмельді термоджұптар пайдаланылды. Термоджұптың сигналы Acute TS2212F екі арналы USB осциллографына жазылды.

Бөлшек өлшемдерінің таралуының әсерін анықтау үшін эксперименттер жүргізер алдында барлық бастапқы ұнтақтар кептірілді. Содан кейін ұнтақтар фракцияларға електен өтті. Дайын болғаннан кейін ұнтақтар есептелген құрамға сәйкес мөлшерленді және компоненттерді біркелкі бөлу үшін мұқият араластырылды.

Алынған қорытпаның біртұтас тығыз құйма түзбейтініне және шлак фазасында моншақ түрінде ұсынғанына қарамастан, алюминийдің 10-20% артық болуы шихтаның ену жылдамдығының максималды дамуына ықпал етеді деп айтуға болады.

Түйін сөздер: өздігінен таралатын жоғары температуралы синтез, энтальпия, энтропия, Гиббс энергиясы, адиабаталық температура.

CREATION OF A WASTE-FREE, HIGH-ENERGY TECHNOLOGY FOR OBTAINING TARGET MATERIALS DUE TO THE HEAT OF EXOTHERMIC REACTIONS OF REACTING SUBSTANCES BY THE SHS METHOD

Abstract. To determine the burning rate of the charge for the production of aluminum diboride, a steel pipe with a welded bottom in the form of a glass was used. Holes were drilled vertically on the side surface at a distance of 5 cm for thermocouples. The ignition was carried out from above by an electric pulse fed to the nichrome spiral through the adjustable laboratory autotransformer. To fix the burning rate, chromel-alumel thermocouples were used. The signal from the thermocouple was recorded on a two-channel USB oscilloscope Acute TS2212F.

Before conducting experiments to determine the effect of the granulometric composition, all the initial powders were dried. Then the powders were sieved into fractions. After preparation, the powders were dosed in accordance with the calculated composition and thoroughly mixed to evenly distribute the components among themselves.

Despite the fact that the resulting alloy does not form a single dense ingot and is presented in the form of sweat balls in the slag phase, it can be argued that an excess of aluminum of 10-20% contributes to the maximum development of the charge penetration rate.

Key words: SHS, enthalpy, entropy, Gibbs energy, adiabatic temperature.

Сведения об авторах

Акназаров Сестагер Хусаинович, Академик Казахстанской Национальной Академии Естественных Наук, доктор химических наук, Генеральный директор ТОО «Научный производственно-технический центр «Жалын», профессор кафедры химической физики и материаловедения факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби. e-mail: sestager@mail.ru

Мутушев Алибек Жумабекович, PhD докторант кафедры химической физики и материаловедения КазНУ. e-mail: alibek_090@mail.ru

JuanMariaGonzalez-Leal, профессор кафедры физики конденсированных сред Университета Кадис (Испания). e-mail: juanmaria.gonzalez@uca.es

Байракова Ольга Степановна, ответственный исполнитель программы, высшее образование, высококвалифицированный химик-технолог в области синтеза антикоррозионных покрытий из композиционных материалов. Имеет опыт работы в проведении экспериментальных исследований физико-химических, механических свойств металлов и сплавов при самовоспламеняющимся высокотемпературным синтезе различных износостойких материалов и композиций. e-mail: alibek_090@mail.ru

Аллан Ислам Құдайбердіұлы, магистрант кафедры химической физики и материаловедения КазНУ, имеет опыт работы в проведении экспериментальных исследований. e-mail: islam.102.ima@gmail.com

Пономарева Елена Александровна, высшее образование, химик-технолог. Область научных интересов: разработка технологических процессов, исследование металлургических процессов плавки и напыления материалов на различные поверхности. e-mail: ponomareva2003@mail.ru

Қыдырәлі Саят Ермеқұлы, PhD докторант кафедры химической физики и материаловедения КазНУ. e-mail: skydyrali@bk.ru