

Б.П.Середа, І.В.Кругляк, Ю.О.Белоконь, Д.О.Кругляк

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЙ СВС-СИСТЕМ ОДЕРЖАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СИЛІЦІЙОВАНИХ ПОКРИТТІВ У РЕЖИМІ ГОРІННЯ*Запорізька державна інженерна академія*

Для аналізу процесу одержання покриттів на основі кремнію в умовах високотемпературного самораспространяючого синтезу застосовано програмний комплекс для розрахунку параметрів рівноважного стану багатокомпонентних систем.

З метою аналізу процесу одержання покриттів на основі кремнію за умов високотемпературного саморозповсюджувального синтезу застосовано програмний комплекс для розрахунку параметрів рівноважного стану багатокомпонентних систем.

Вступ. В даний час синтез хімічних сполук є простою задачею для СВС. Метод СВС дозволяє вирішувати більш складні задачі такі, наприклад, як пряме одержання у вигляді продуктів горіння кінцевих матеріалів з певною структурою або кінцевих з виробів із заданою формою та розмірами. Дуже важливо, що структурні характеристики продуктів горіння (співвідношення та взаємне розташування фазових складових, розмір зерен, розподіл домішок, пористість та інші) можуть змінюватися у широких межах залежно від умов СВС-процесу та, отже, піддаються управлінню. Види матеріалів, що утворюються під час СВС-процесу, є вельми різноманітними. Проводячи процес за температури горіння, що дорівнює або є незначно менше за температури плавлення продукту, одержують міцний спечений (часто пористий) продукт. Якщо температура горіння у такій системі вища за температуру плавлення продукту, створюється високотемпературний розплав, який під час охолодження та кристалізації утворює плавлений полікристалічний безпористий матеріал. Під час одержання матеріалу у вигляді порошків СВС-процес стараються проводити за температур, помітно менших температури плавлення продукту. В цьому разі продукт горіння є слабо спеченим спеком, який легко розсипається на частинки. Важливо, що все це можна одержувати в одній системі, регулюючи температуру горіння або розбавленням початкової шихти кінцевим продуктом, або попереднім нагріванням шихти до потрібної температури.

Під час переходу до складніших синтезів (у багатокомпонентних системах за участю сполук) посилилась роль попередніх термодинамічних розрахунків, які дозволяють передбачити області оптимального вмісту цільових продуктів.

СВС-процес має деяку перевагу перед дифузійним насиченням у властивостях покриттів. Ще сильнішою така перевага виявляється у технологічних показниках.

Одним з найперспективніших напрямів поліпшення експлуатаційних характеристик машин та агрегатів, які працюють за складних умов зношування й дії агресивних корозійних середовищ, є нанесення на їх поверхню захисних покриттів на основі кремнію [1-6].

Формування багатокомпонентних силіційованих покриттів здійснюється за умов теплового самозапалення або горіння порошкових середовищ, що містять газотранспортні домішки. Температура, що змінюється за часом, спочатку за рахунок зовнішнього прогрівання, а потім за рахунок запалювання веде до того, що ні теплова, ні хімічна рівновага до повного закінчення процесу й охолодження продуктів стають неможливими. Швидкості протікання хімічних процесів визначаються кінетичними закономірностями, залежними як від температури, так і від дифузійних факторів. Проте, припускаючи,

принаймні на стадії прогрівання, що гальмування дифузійних процесів газової фази є невеликими, а швидкість змінювання температури малою порівняно з швидкістю протікання газофазних хімічних реакцій, можна вважати, що кожному температурному значенню відповідає рівноважний склад продуктів.

Постановка завдання. Завданням досліджень є проведення термодинамічного аналізу реакцій СВС-систем для одержання багатокомпонентних захисних покриттів у режимі горіння. Виконавши розрахунок рівноважного складу продуктів реакції для ряду конкретних температур з діапазону її змінювання, можна спостерігати хімічну картину розвитку процесу.

Головна частина досліджень. Розрахунок рівноважного складу продуктів проводили для початкової суміші, що складається з M речовин, які містять l хімічних елементів. За фіксованих значень обсягу (V) та температури (T) з цих елементів як результат хімічних реакцій можуть утворитися m_k речовин, присутніх в $k = 0, 1 \dots q$ різних фазах. Набір речовин включає l атомарних і $(m - l)$ молекулярних компонентів, реакції утворення яких, подано у формі рівнянь дисоціації:

$$M_{ik} \Leftrightarrow \sum_j^k a_i k_j \cdot A_j, \quad (1)$$

де $i_k = 0, 1, \dots, m_k$ - номер продукту, що належить до k -ої фази; $j = 0, 1, \dots, l$ - номер хімічного елементу; $a_i k_j$ - кількість атомів j -го сорту в i_k -й речовині.

Математичне формулювання задачі приводиться до мінімізації термодинамічного потенціалу:

$$F(n_{ik}) = \sum_k \sum_{ik}^{n_{ik}} (\ln N_k + G_{ik}) = [F(n_{ik})]_{min} \quad (2)$$

за обмеження на невідомі n_{ik} , які витікають із закону збереження речовини

$$\sum_k \sum_{ik} a_i k_i \cdot n_{ik} = b_j \quad (3)$$

та правила фаз Гібса:

$$f + q \leq l + 2 \quad (4)$$

за вимогою їх незаперечності:

$$n_{ik} \geq 0, \quad (5)$$

де $N_k = \sum_{ik} n_{ik}$, $N = \sum_k N_k$, $G_{ik} = R \cdot T^{\mu_{ik}}$

Під час розрахунків горіння систему (2)-(5) доповнюють рівнянням збереження енергії:

$$\sum_j b_j \cdot I_j(T_k) = \sum_k \sum_{jk} n_{jk} \cdot I_{jk}(T_{\bar{a}}), \quad (6)$$

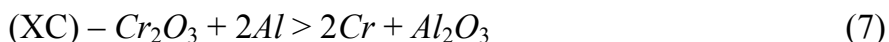
де $I(T)$ - повна фізична ентальпія; $I(T) = \Delta H_f T_0 + (H_m - H_0)$; $\Delta H_f T_0$ - теплота утворення речовини з елементів у стандартному стані за $T_0 = 298,15$ К.

Визначення продуктів реакцій дозволяє моделювати процес формування захисних шарів за умов СВС, а на підставі розрахунку адіабатичних температур горіння СВС-систем – вирішити рівняння теплового балансу даних систем.

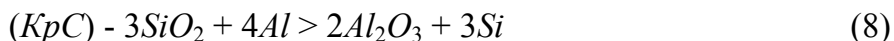
Розрахунок рівноважного складу продуктів реакції у порошкових СВС-сумішах виконували за допомогою прикладного пакету програми «Астра» [7].

У роботі для створення енергетичної складової використовували порошки у кількостях, виходячи з їх стехіометричних співвідношень:

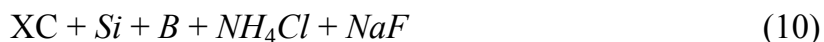
– хромова складова:



– кременева складова:



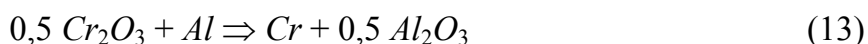
Рівноважний склад продуктів СВС-реакцій за температури горіння розраховували для систем:



Як результат горіння порошкових сумішей з газотранспортним агентом (ГТА) можливе створення газової фази, що містить сполуки J_2 , F , Cl з вхідними до неї хімічними елементами. Залежності концентрації газоподібних і конденсуючих продуктів реакції від температури за режимом горіння (для хромоалюмосиліціювання) наведено на рис.1. Із збільшенням температури спостерігають збільшення кількості галогенідів, що підтверджує можливість перенесення легуючих елементів для утворення покриттів. Розрахункові значення концентрацій газоподібних продуктів реакції від температури одержано за допомогою прикладного пакету програми «Астра» з використанням банку даних інституту тепломасообміну РАН.

Підсумком термодинамічного розгляду рівноважного складу продуктів системи під час горіння може служити передбачувана кінетична схема хімічних перетворень, що протікають у досліджуваних системах:

Реакція горіння:

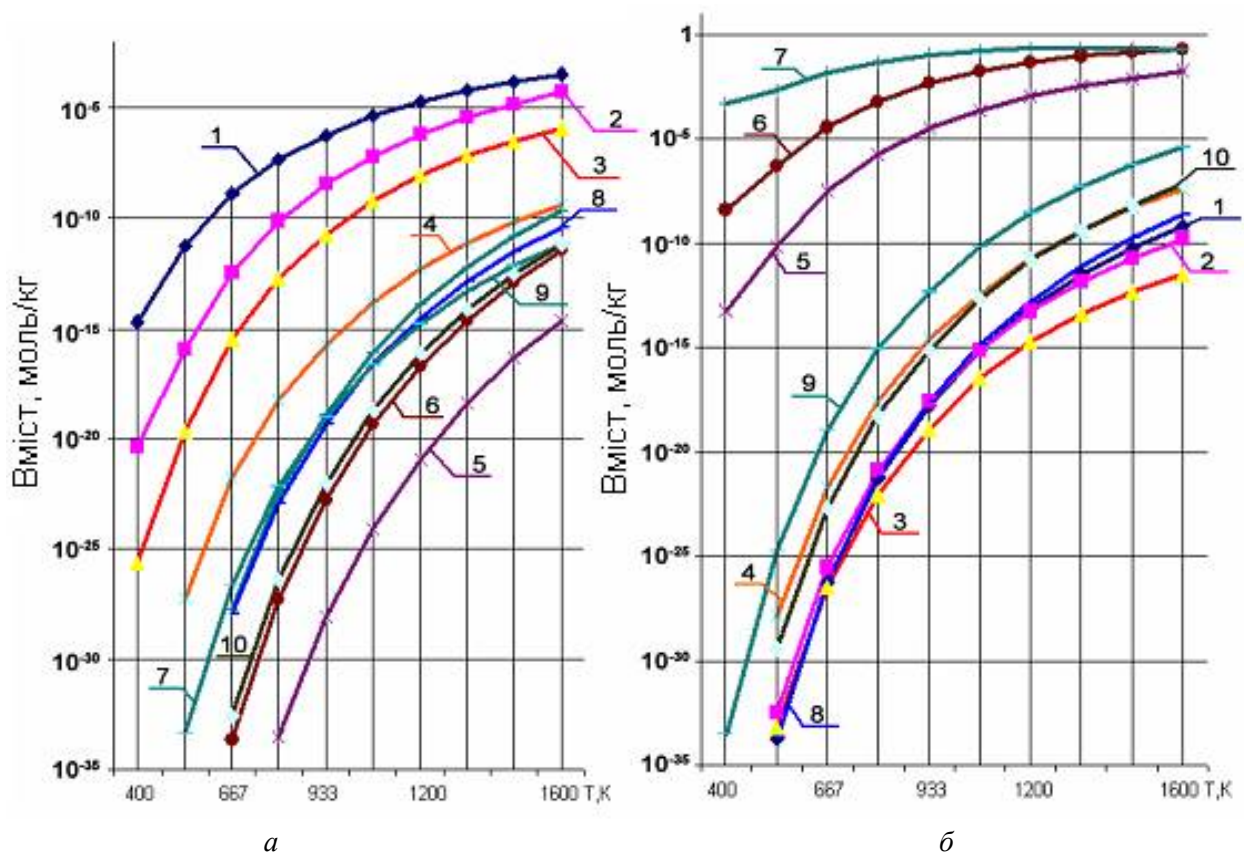


Реакції розпаду газотранспортного носія:



Хімічні транспортні реакції (диспропорціонування, терморозкладання):





a – 1- HCl ; 2 - J ; 3 - J_2 ; 4 - NH_3 ; 5 - Si ; 6 - $SiCl$; 7 - $SiCl_2$; 8 - $SiCl_3$; 9 - $SiCl_4$; 10 - SiJ .
б – 1 - SiJ_2 ; 2 - SiJ_3 ; 3 - SiJ_4 ; 4 - Al ; 5 - AlJ ; 6 - AlJ_2 ; 7 - AlJ_3 ; 8 - Cr ; 9 - $CrCl_2$; 10 - $CrCl_3$.

Рисунок 1 – Залежність концентрації газоподібних продуктів реакції від температури в режимі горіння для системи $XC + Si + Al + NH_4Cl + J_2$:





Під час дифузійного насичення важливим є перенесення компонентів до поверхні, що насичують, через газову фазу. За СВС-процесом хіміко-термічну обробку проводять за неізотермічних умов, тому важливими є хімічні транспортні реакції, реалізація яких за рахунок газотранспортного агента (ГТА) в порошкових сумішах, пов'язана з наявністю градієнтів температур. При цьому спостерігаються три основні взаємозв'язані реакції, характерні для всіх дифузійних покриттів:

1. Реакції у середовищі, що насичує, коли утворюються активні атоми і відбувається їх дифузія до поверхні металу, що обробляють.

2. Реакції на межі фаз, коли відбувається адсорбція активних атомів, що утворилися, поверхнею насичення. За хемосорбції відбувається взаємодія між атомами елементу, що насичує та поверхні, що обробляють, яке за своїм характером є близьким до хімічного.

3. Дифузія та накопичення атомів усередині металу. По мірі накопичення атомів елементу, що дифундує, на поверхні насичення виникає дифузійний потік від поверхні у глиб металу, що обробляють. Процес можливий тільки за умови розчинності елементу, що дифундує, в металі та досить високої температури, яка забезпечує необхідну енергію атомам.

Можливість здійснення хімічного транспорту в хвилі горіння заснована на тому, що під час горіння відбувається послідовне змінювання температурних режимів і температура в кожній точці суміші пробігає ряд безперервних значень від T_0 до T_f . Таким чином, для одержання покриттів може бути використаний СВС-процес, одночасно з хімічними транспортними реакціями.

Процес формування багатокомпонентних силіційованих покриттів в режимі горіння можна подати в наступному вигляді: На I стадії – стадії прогрівання – за рахунок підпалювання СВС-суміші фронт реакції проходить відстань, що дорівнює зоні прогрівання. За проміжок часу $(0 \dots \tau_1)$ покриття не утворюється. Відбувається дифузія парів йоду та хлору з шихти до зони прогрівання. Пари йоду та хлору реагують у цьому шарі з кремнієм, алюмінієм, хромом, відновленим з окислу, й утворюють сполуки $SiCl_2$, $SiCl_3$, $SiCl_4$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, $CrCl_4$, SiJ , SiJ_3 , SiJ_4 , AlJ , AlJ_2 , AlJ_3 . На II стадії – стадії виділення теплоти – відбувається розкладання йодидів і хлоридів на поверхні. За рахунок високого хімічного потенціалу, зумовлюваного градієнтом концентрації, починає формуватися дифузійний шар, що представляє собою α -фазу (Fe_3Si і Fe_3Al). На III стадії – стадії охолодження – велике значення має швидкість охолодження, яка характеризується критерієм Bi [9,10]. У цей період відбувається остаточне формування дифузійного шару.

Висновок. Проведений термодинамічний аналіз продуктів реакцій дозволить змодельовати процес формування захисних шарів за умов СВС, а на підставі розрахунку адіабатичних температур горіння СВС-систем – вирішити рівняння теплового балансу даних систем.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка. Изд-во ИСМАН, 1999. - 512 с.
2. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic (oxide) super-onductors // Amer. Ceram. Soc. Publ. - 1990. - V.13. - P.519-549.
3. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings. In: Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials/ Eds. Z.A. Munir, J.B. Holt. N.Y.: VCH Publ. - 1990. - P.1-53.
4. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Нерсисян М.Д. и др. Самораспространяющийся

высокотемпературный синтез ВТСП // Доклады АН СССР. - 1990. - Т. 311. - № 1. - С.96-101.

5. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико- химические и технологические основы самораспространяющегося высоко-температурного синтеза: - М.: «Издательство БИНОМ». 1999. - 176 с.
6. Середа Б.П., Калініна Н.Е., Кругляк І.В. Поверхневе зміцнення матеріалів: Монографія. - Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2004. - 230 с.
7. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем. М.: Металлургия, 1985. - 255 с.
8. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. Применение ЭВМ для термо-динамических расчетов металлургических процессов. - М.: Наука, 1982. - 263 с.
9. Лыков А.В. Теория теплопроводности. - М.: Высшая школа, 1967. - 599 с.
10. Лыков А.В. Тепломассообмен. Справочник. - М.: Энергия, 1972. - 560 с.

Стаття надійшла до редакції 23.09.2008 р.

Рецензент, проф. В.Ю.Ольшанецький