Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. П. Амосов, А. Г. Макаренко, А. Б. Окунев, Синтез композиционных порошковых соединений в режиме СВС с фильтрацией газов при атмосферном давлении, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2002, выпуск 16, 118–121

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu108>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.92.164.108

26 апреля 2023 г., 13:37:13

Химическая физика

УДК 536.46 + 621.921

А.П. Амосов, А.Г. Макаренко, А.Б. Окунев

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЖИМЕ СВС С ФИЛЬТРАЦИЕЙ ГАЗОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Описывается исследование закономерностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композиционных порошков $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в режиме фильтрационного горения (СВС-ФГ) при атмосферном давлении, которое проводится для разработки новой высокоэффективной технологии получения таких материалов. Показано влияние количества газифицирующего связующего и гранулирования шихты на параметры горения и выход целевого продукта. В ходе экспериментов изучен механизм горения в режиме СВС-ФГ при атмосферном давлении.

Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать самые разнообразные тугоплавкие материалы [1]. Среди них большое развитие получили абразивные материалы. Порошки абразивных СВС-материалов могут быть однофазными (TiC , TiCN , Al_2O_3) и композиционными ($\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$) [2].

Основу композиционных порошков, исследуемых в данной работе, составляют тугоплавкие соединения: карбид кремния, карбид бора, диборид титана и оксид алюминия. Композиционные порошки такого состава могут быть использованы в абразивной промышленности для изготовления абразивных паст, шкурок, лент и инструмента. В связи с этим возникает необходимость в разработке экономичного и простого способа получения подобных материалов.

В основном в промышленности используют заранее синтезируемые порошки по традиционной печной технологии с дальнейшим размолотом и смешиванием в нужных соотношениях [2].

Использование СВС технологии из элементов, а также СВС с восстановительной стадией позволяет получать карбиды, бориды и композиционные порошки на их основе [1 – 3]. При использовании этих перспективных технологий можно получить мелкодисперсные порошки заданного химического и фазового состава без внешнего подогрева исходных компонентов, так как синтез осуществляется за счет тепловыделения реакции взаимодействия исходных компонентов.

Анализ литературных данных [3], посвященных изучению синтеза композиционных материалов $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, показал, что конечные продукты получаются в виде твердых спеков. Это объясняется тем, что в традиционной СВС-технологии, используемой для получения этих композитов, горение исходных компонентов с восстановительной стадией организуют в реакторе постоянного давления при высоких давлениях инертного газа. В результате полученный спек необходимо дополнительно дробить и измельчать для получения порошка.

В Инженерном центре СВС Самарского государственного технического университета разработан способ СВС с фильтрацией газов для синтеза порошков TiC , TiN , $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{C}$, $\text{TiC} - \text{Ni}$, TiCN , $\text{TiCN} - \text{Ni}$ [4]. Синтез порошков осуществляется в полузакрытом реакторе. При этом организуется направленное (спутное или встречное) течение примесных и реагирующих газов. Фильтрующиеся газы уносят излишнее тепло, предотвращая спекание целевого продукта.

В настоящей работе описывается способ СВС с восстановительной стадией и фильтрацией газов для синтеза композиционных порошков $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, который позволяет проводить синтез в условиях атмосферного давления, когда конечный продукт сразу получается в виде порошка [5, 6].

Для образования газовой фазы в процессе горения в исходную порошковую шихту вводится насыщенный раствор наполненного нитрата целлюлозы (ННЦ) в ацетоне. В процессе синтеза при высоких температурах этот компонент шихты горит, создавая газовую фазу, и фильтруется через продукт.

Дополнительный эффект фильтрации газов создается увеличением пористости исходной шихты. Для этого исходные компоненты систем после смешивания с ННЦ гранулируются [7]. При гранулировании увеличивается пористость сжигаемого образца и облегчается фильтрация образующихся при горении ННЦ газов.

Экспериментальное изучение закономерностей горения проводилось для смесей $\text{SiO}_2\text{-Al-C}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al-C}$, $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ в режиме фильтрации газов при атмосферном давлении. В ходе экспериментов было исследовано влияние количества ННЦ и размера гранул на параметры синтеза.

Увеличение количества ННЦ до 10-15 % приводит к росту скорости и температуры горения во всех смесях. Дальнейшее увеличение ННЦ свыше 15% приводит к снижению $T_{\text{г}}$ и $U_{\text{г}}$ во всех смесях (рис. 1 – 3). Причиной этого, вероятно, является увеличение отвода тепла, образующимися газами из зоны реакции.

Р и с. 1. Зависимость температуры и скорости горения системы $\text{SiO}_2\text{+Al+C}$ от количества ННЦ ($d_{\text{обр.}}=45\text{мм}$, $\text{Al}_{\text{изб.}}=10\%$, $d_{\text{гранул.}}=3\text{мм}$)

Р и с. 2. Зависимость температуры и скорости горения системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{+Al+C}$ от количества ННЦ ($d_{\text{обр.}}=45\text{мм}$, $\text{Al}_{\text{изб.}}=10\%$, $d_{\text{гранул.}}=3\text{мм}$)

Высокие температуры, развивающиеся в процессе горения, приводят к тому, что ННЦ быстро сгорает. Газофазные продукты горения ННЦ фильтруются и через исходную шихту, и через продукты горения.

При горении в условиях атмосферного давления фильтрация газовой фазы происходит во всех направлениях (образец не касается стенок реактора) (рис. 4). На рисунке 1 – стенка реактора; 2 – продукт горения; 3 – фронт горения; 4 – исходная шихта; 5 – предметный столик; 6 – направление распространения фронта горения; 7 – направление фильтрующихся газов. Подобный тип горения можно отнести к фильтрационному с комбинированным направлением течения газов. За счет удаления фильтрующимися газами избыточного тепла из конечного продукта последний получается рыхлым, неспеченным и легко разрушается вручную до порошкового состояния. Измельчение необходимо только для получения порошков более мелких фракций.

Р и с. 3. Зависимость температуры и скорости горения системы $\text{TiO}_2\text{+B}_2\text{O}_3\text{+Al}$ от количества ННЦ ($d_{\text{обр.}}=45\text{мм}$, $\text{Al}_{\text{изб.}}=10\%$, $d_{\text{гранул.}}=3\text{мм}$)

Р и с. 4. Схема организации СВС-ФГ для синтеза композиционных порошков $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при атмосферном давлении

Р и с. 5. Зависимость скорости горения СВС-систем от размера гранул ($d_{обр}=45$ мм, $Al_{изб}=10\%$, $ННЦ=10\%$):
1 – $TiO_2+B_2O_3+Al$; 2 – SiO_2+Al+C ; 3 – B_2O_3+Al+C ; 4 – негранулированная шихта насыпной плотности без ННЦ

происходит в каждой грануле. Гранулы представляют собой микрообразцы. При смешивании и гранулировании шихты возникает вероятность неравномерного (нестехиометрического) распределения компонентов в гранулах. Следствием этого может быть образование продуктов нестехиометрического состава. Однако фазовый анализ не показывает наличие соединений нестехиометрического состава.

Исследования горения систем SiO_2+Al+C , B_2O_3+Al+C , $TiO_2+B_2O_3+Al$ показали, что первые две системы обладают низкой экзотермичностью по сравнению с системой $TiO_2+B_2O_3+Al$ и очень чувствительны к влиянию теплоотвода.

Для снижения влияния теплоотвода на параметры горения смесей SiO_2-Al-C , B_2O_3-Al-C гранулы этих шихт перемешивались с гранулами смеси $TiO_2-B_2O_3-Al$. При увеличении концентрации гранул состава $TiO_2-B_2O_3-Al$ скорость горения в системах SiO_2-Al-C , B_2O_3-Al-C увеличивается (рис. 6).

Р и с. 6. Зависимость скорости горения СВС-систем от количества гранул смеси $TiO_2+B_2O_3+Al$ ($d_{обр}=45$ мм, $Al_{изб}=10\%$, $ННЦ=10\%$, $d_{гранул}=3$ мм):
1 – SiO_2+Al+C ; 2 – B_2O_3+Al+C

конечный продукт состоит из $TiB_2-Al_2O_3$ и $SiC-Al_2O_3$. При добавлении гранул $TiO_2+B_2O_3+Al$ в систему B_2O_3+Al+C конечный продукт состоит из $TiB_2-Al_2O_3$ и $B_4C-Al_2O_3$.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза показывает наличие фаз двух тугоплавких составляющих композита и фазы оксида алюминия. Фазы карбида титана, силицида титана или интерметаллидов типа Ti_3Al в ходе рентгенофазового анализа не обнаружены (см. таблицу).

Механизм горения смесей для синтеза композитов $SiC-Al_2O_3$, $B_4C-Al_2O_3$ отличается от механизма горения смеси для синтеза $TiB_2-Al_2O_3$. В системах SiO_2+Al+C и B_2O_3+Al+C зона прогрева, газификации и восстановления оксидов разделена по времени с зоной синтеза карбидов кремния и бора. Образование карбидов кремния и бора происходит в основном на стадии догорания. Синтез в системах SiO_2+Al+C и B_2O_3+Al+C отличается большей длительностью по сравнению с синтезом в системе $TiO_2+B_2O_3+Al$. В системе $TiO_2+B_2O_3+Al$ прогрев, газификация, восстановление оксидов и синтез диборида титана происходят одновременно. Синтез компози-

Гранулирование шихты увеличивает общую пористость образца, облегчая фильтрацию газов. Конечные продукты при этом получаются рыхлыми и легко рассыпаются. Размер гранул не влияет на температуру горения смесей. Скорость горения с увеличением размера гранул растет во всех смесях (рис. 5).

На графике отмечена область, в которой ни одна из смесей не горит. Здесь сжигались негранулированные смеси исходных компонентов без ННЦ. Для негранулированной шихты состава $TiO_2+B_2O_3+Al$ горение происходит, но оно носит неустойчивый характер и чаще всего приводит к затуханию.

При сжигании гранулированной шихты реакция окисления-восстановления

На состав конечного продукта

влияет эффект гранулирования. По-

скольку каждую гранулу можно пред-

ставить в виде отдельного микро-

образца, то взаимодействие компонен-

тов в каждой грануле не зависит от

взаимодействия, происходящего в со-

седней грануле. В каждой грануле про-

исходит синтез композиционного мате-

риала, состав которого зависит от ис-

ходного состава гранулы. В конце син-

теза форма и размер гранул практиче-

ски не меняются. Конечный продукт

синтеза состоит из двух композитов. В

случае добавления гранул

$TiO_2+B_2O_3+Al$ в систему SiO_2+Al+C

та происходит быстрее и с более высокой температурой горения. Продукт при этом получается несколько оплавленным. Однако благодаря наличию в исходной шихте ННЦ композит $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ также легко разрушается после синтеза, как и $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$.

Анализ продуктов горения систем с гранулами разного состава при оптимальных соотношениях компонентов шихт и диаметре образца 45 мм

Система	Количество гранул $\text{TiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$ по отношению к общей массе, %	% B_2O_3	% $\text{C}_{\text{своб.}}$	% $\text{B}_{\text{своб.}}$	Фазовый состав
$\text{SiO}_2+\text{Al}+\text{C} - \text{TiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$	10	0,69	2,7	1,09	TiB_2 , SiC , Al_2O_3
	15	0,68	2,6	1,08	TiB_2 , SiC , Al_2O_3
	20	0,67	2,5	1,08	TiB_2 , SiC , Al_2O_3
$\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}+\text{C} - \text{TiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}$	10	1,8	0,6	0,12	TiB_2 , B_4C , Al_2O_3
	15	1,7	0,5	0,1	TiB_2 , B_4C , Al_2O_3
	20	1,6	0,45	0,1	TiB_2 , B_4C , Al_2O_3

Описанные в статье экспериментальные исследования показывают, что введение в исходные смеси компонентов газифицирующего связующего (ННЦ) и гранулирование шихты влияют на параметры горения смесей $\text{SiO}_2\text{-Al-C}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al-C}$, $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ в режиме фильтрационного СВС. Установлено, что гранулирование шихты с использованием ННЦ приводит к увеличению скорости горения, предотвращает спекание конечного продукта, который получается рыхлым и легко разрушается вручную. Качество и состав конечного продукта, согласно рентгенофазовому и химическому анализу, при этом не ухудшается по сравнению с качеством этих же композитов, полученных традиционным СВС.

Испытания полученных композиционных порошков $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки СВС-ФГ показывают у них хорошие абразивные свойства. Простота и дешевизна способа получения абразивов марки СВС-ФГ делает перспективным использование их для обработки изделий из черных и цветных металлов и сплавов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998. 512 с.
2. Носов Н.В. Повышение качества абразивных инструментов путем направленного регулирования их функциональных показателей: Дис. ... д-ра техн. наук. Самара, 1997. 452 с.
3. Вершинников В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов металлов и композиционных материалов на их основе: Дисс. ... канд. техн. наук. Черноголовка, 1993. 166 с.
4. Амосов А.П., Макаренко А.Г., Самборук А.Р., Сеплярский Б.С., Скобельцов В.П., Закамов Д.В. Технология СВС с фильтрацией газов для получения керамических порошков // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. 1998. №5. С. 92 – 103.
5. Окунев А.Б. Исследование влияния восстановителя на параметры горения при фильтрационном СВС абразивных композиционных порошков // XXVII Гагаринские чтения: Тез. докл. Междунар. молодежной науч. конф. М.: МАТИ. 2001.
6. Амосов А.П., Макаренко А.Г., Окунев А.Б. Закономерности синтеза композиционных абразивных порошков $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в режиме СВС-ФГ при атмосферном давлении. // Редкие металлы и порошковая металлургия: Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. МИСИС. М.: Альтекс, 2001. С. 88-90.
7. Пат №2161548. Способ получения тугоплавких соединений / А.П. Амосов, Д.В. Закамов, А.Г. Макаренко, А.Б. Окунев, А.Р. Самборук, Б.С. Сеплярский, РФ МПК 7В 22F 9/16, 3/23; Заявлено 05.01.98; Опубл. 10.01.01; Бюл. № 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ по фундаментальным исследованиям в области технических наук, грант № ТОО – 9.4 – 521, 2001 – 2002 гг.