

УДК: 620.22: 669.017

Ю.Ю. Жигуц¹, І.П. Курітнік², М.М. Кляп¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет»(Україна)¹Державна вища школа в Освенцимі (Польща)²**МЕТОДИКА ТЕРМОХІМІЧНИХ РОЗРАХУНКІВ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ СКЛАДУ ЕКЗОТЕРМІЧНИХ ШИХТ**

Результатом даної роботи є розроблена методика розрахунку адіабатичної температури сильноекзотермічних реакцій, яка дає можливість в подальшому компоувати на їх основі склади металотермічних шихт, що складається з порошкових інгредієнтів. Використання стехіометричних співвідношень компонентів реакції із введенням коефіцієнтів їх засвоєння дозволяє не лише встановити склад металотермічної шихти, але й спрогнозувати хімічний склад отриманого зливка. Розраховано тепловий ефект при реагуванні компонентів суміші. Розроблену методику можна використовувати для виготовлення литих сплавів металотермією та само поширюваним високотемпературним синтезом (СВС).

Ключові слова: адіабата, екзотермічна реакція, склад, інгредієнти.

Ю.Ю. Жигуц, І.П. Куритник, М.М. Кляп

МЕТОДИКА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СОСТАВА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ШИХТ

Результатом данной работы является разработанная методика расчета адиабатической температуры сильноэкзотермических реакций, которая позволяет в дальнейшем компоувать на их основе составы металлотермических шихт, состоящей из порошковых ингредиентов. Использование стехиометрических соотношений компонентов реакции с введением коэффициентов их усвоения позволяет не только установить состав металлотермических шихты, но и спрогнозировать химический состав получаемого слитка. Рассчитан тепловой эффект при реагировании компонентов смеси. Разработанную методику можно использовать для изготовления литых сплавов металлотермией и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

Ключевые слова: адиабата, экзотермическая реакция, состав, ингредиенты.

Yu. Zhiguts, I. Kuritnik, M. Kljap

THE THERMOCHEMICAL METHODS OF PAYMENTS FOR THE DESIGNED OF EXOTHERMIC CHARGE

The result of this work is the developed design process adiabatic temperatures high-exothermic reactions at the structure metallothermalfusion mixture which consists of powder components enables for compose on their basis. The using stoichiometrical parities of components of reaction gives possibilities their define structure metallothermalfusion mixture, and also to predict a chemical compound gained bullion. The thermal effect at reaction of components of a mixture is designed. The developed process can be used for manufacturing molten alloys metallothermal and self-spreading high-temperature synthesis (SHS).

Keywords: adiabatic, exothermic reaction, the composition of ingredients.

Вступ. Найактуальнішою проблемою сьогодення у техніці є не тільки створення нових матеріалів, але і покращення властивостей традиційних та удосконалення технологій їх виготовлення. Детальне вивчення вказаної проблеми дозволяє стверджувати, що вона може бути успішно вирішена за допомогою використання спеціально синтезованих сплавів, отриманих за допомогою комбінованих процесів (самопоширюваний високотемпературний синтез [1] і металотермія), заснованих на горінні екзотермічних порошкових сумішей. Такі технології відрізняються від традиційних технологій цілою низкою очевидних переваг: відсутність потреби у потужних джерелах електроенергії; можливість застосування простого, дешевого обладнання; високою продуктивністю процесу (час синтезу сплаву триває від 30 секунд до декількох хвилин); можливість використання вторинних відходів виробництва, а саме млива графітових електродів, алюмінієвої або магнієвої стружки, залізної окалини[2,3] та ін.

Синтез матеріалів на основі саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС) та комбінованих (металотермія+СВС) процесів, а також дослідження впливу нових технологічних способів отримання металу на мікроструктуру, хімічний склад, механічні властивості виготовлених виливків набули великого практичного значення.

Однією з суттєвих проблем у розвитку таких технологій є створення надійної і чіткої методики встановлення адіабатичних температур горіння високоекзотермічних сумішей для відокремлення тих реакцій на основі яких неможливо отримати рідкі розплави та для застосування

методів геометричної термодинаміки [4,5] при прогнозуванні фазового складу і структури синтезованих сплавів.

Все це викликало нагальну потребу у проведенні вказаних у роботі досліджень.

Мета дослідження. Метою дослідження було розроблення методики встановлення адіабатичної температури горіння екзотермічних шихт без якої неможливо використання методів геометричної термодинаміки та прогнозування і оптимізація наперед заданої структури та фазового складу сплаву.

Теоретична частина. Для встановлення можливого переліку реакцій на основі яких можна синтезувати литий сплав, необхідно врахувати, що вилівок отримується тільки тоді, коли проходить розділення сплаву і шлаку, тобто при температурі реагування компонентів, яка перевищує температуру плавлення шлаку.

Теоретичною основою розробленої методики є модель металотермічних та СВС процесів, які проходять за схемою:



де A, B, C – елементи синтезу; O – окиснювач (кисень та ін.); AC – продукти реакції (карбіди, силіциди та ін.); BO – шлак [1,2].

Розроблена методика розрахунку складу шихти використовує стехіометричні співвідношення компонентів реакції, які визначаються з урахуванням адіабатичної температури горіння метало термічної суміші. У наступному планується введення відповідних коефіцієнтів, що враховують активність компонентів і засвоєння їх сплавом.

Методика встановлення адіабатичної температури горіння екзотермічної суміші. Для встановлення граничних умов синтезу сплавів автори розробили методику на основі залежності адіабатичної температури від мольного складу синтезованих сполук. Це дозволило розмежувати реакції синтезу на дві основні групи. У першу групу зведені реакції адіабатична температура яких, вище температури розділення синтезованого сплаву та шлаку. Такі реакції придатні для формування сплавів. Друга група реакцій при взаємодії інгредієнтів призводить до формування окремих "зерен" сплаву у шлаку, або й не розділення шлакової частини від самого сплаву.

При проведенні розрахунків з визначення адіабатичної температури горіння шихти за не враховувалася сублимація алюмінію, що дає несуттєву похибку для T_a та Q_p . Однак, незважаючи на це, температури реагування суміші повинні бути, із врахуванням тепловідведення, достатні для плавлення складових реакції і її продуктів ($T_{пл(FeO)} = 1640K$; $T_{пл(Fe_3O_4)} = 1810K$; $T_{пл(Fe)} = 1800K$; $T_{(Al)} = 830K$; $T_{(Al_2O_3)} = 2320K$).

Основний критерій отримання зливків – T_a повинна для всіх реакцій бути вище $T_{пл}$ продуктів реакції. Розрахунок T_a , зрозуміло, не враховує тепловтрати у процесі горіння, а також повноту перетворення реагентів у продукти реакції.

За умови розрахунку, що все тепло витрачається на нагрівання шихти, тобто ентальпії вихідних і кінцевих продуктів однакові, знаходимо:

$$\sum_{i=1}^n (H(T_a) - H(T_o)) = Q, \quad (1)$$

де T_a – адіабатична температура горіння; T_o – початкова температура; Q – тепловий ефект реакції; n – кількість продуктів реакції.

У складніших рівняннях при утворенні більше ніж трьох продуктів реакції T_a встановлюється за формулою:

$$T_a = \frac{Q - \sum H_i(T_{пл}) - \sum L_i + \sum C_{ip} \cdot T_{пл}}{\sum C_{ip} \cdot \gamma}, \quad (2)$$

де C_i та L_i – теплоємність і теплоти плавлення продуктів реакції відповідно; γ – частка рідкої фази у продукті горіння;

$$\begin{cases} \gamma = 0 \text{ при } T_a < T_{пл}; \\ \gamma = 1 \text{ при } T_a > T_{пл}. \end{cases} \quad (3)$$

Зрозуміло, що з причин відсутності повної таблиці даних залежностей C від T при високих температурах [2,6], проводилася екстраполяція значень у відповідності із запропонованими висновками:

$$C_{mб}(T_{пл}) = 7k \cdot n \text{ (Дж/моль} \cdot \text{град)}, \quad (4)$$

де k – перехідний коефіцієнт від кал до Дж; $C_{mб}(T_{пл})$ – теплоємність продукту при температурі плавлення; n – кількість атомів у молекулі утвореного продукту.

При спрощеній схемі розрахунку T_a визначалася без врахування точних значень теплоємностей, а тепловий ефект встановлювався при середній температурі (2500 К). Зміною ж теплового ефекту, коли продукти реакції знаходяться у рідкому стані, можна знехтувати.

Ця методика була покладена в основу програм для розрахунку T_a і Q_p для спеціальних легованих сталей та чавунів, твердих сплавів, карбідосталей, мідних та інших сплавів [6].

Надалі, на основі стехіометричного співвідношення компонентів реакції, встановлювався склад шихти, який перевірявся за термодинамічними параметрами. Втрати ж тепла враховуються макрокінетичною теорією горіння.

При утворенні одного продукту рівняння (2) можна перетворити у

$$\int_{T_0}^{T_a} C(T)dT = Q - \gamma L \quad (5)$$

де C , Q та L – відповідно теплоємність, теплота утворення і теплота продукту Z , а γ – частка рідкої фази у продукті горіння.

При відомих $C(T)$, Q і L рівняння (5) дозволяє встановити T_a .

При $T_a = T_{пл}$ встановлюється величина γ .

Отже

$$\Delta H = (T_{пл}) = \int_{T_0}^{T_{пл}} C(T)dT \quad (6)$$

Тоді при $\Delta H(T_{пл}) > Q$ і $T_a < T_{пл}$; $\Delta H(T_{пл}) < Q - L$ і $T_a > T_{пл}$, а при $Q - L < \Delta H(T_{пл}) < Q$ і $T_a = T_{пл}$.

Таким чином

$$\nu = \frac{Q - \Delta H(T_m)}{L} \quad (7)$$

Це ілюструє рис. 1.

При проведенні розрахунків необхідно було екстраполювати залежність $C(T)$ в область більш високих температур [2,6]:

$$C_{тв}(T_{пл}) = 29,3n \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right), \quad (8)$$

$$C_{рідк} = 33,5n \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}} \right). \quad (9)$$

де $C_{тв}(T_{пл})$ – теплоємність твердого продукту у точці плавлення; $C_{рідк}$ – теплоємність рідкого продукту незалежно від температури; n – кількість атомів у молекулі утвореного продукту.

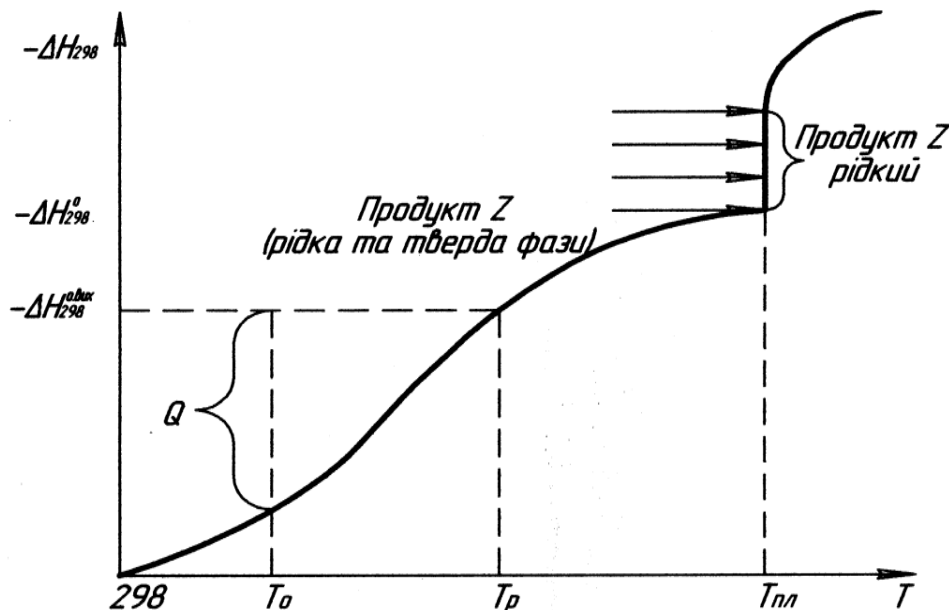


Рис. 1. Схема розрахунку $C(T_a)$

Для лінійної залежності теплоємності від температури для $T_{\text{рідк}} < T < T_{\text{нл}}$:

$$C(T) = C^* + \frac{C_{\text{нл}} - C^*}{T_{\text{нл}} - T^*} (T - T^*), \quad (10)$$

де C^* – експериментальне значення теплоємності при $T = T^*$; T^* – найбільша температура у експерименті при визначенні $C(T)$.

При $T < T^*$:

$$C(T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2. \quad (11)$$

Використовуючи (5) та (6), знаходимо:

$$\Delta H(T_{\text{нл}}) = \Delta H(T^*) + \frac{C^* + C_{\text{нл}}}{2} (T_{\text{нл}} - T^*), \quad (12)$$

де $C^* = \alpha + \beta T^* + \gamma (T^*)^2$.

Для випадку $T_a < T_{\text{нл}}$:

$$\Delta H(T^*) + C^* (T_a - T^*) + \frac{1}{2} \frac{C_{\text{нл}} - C^*}{T_{\text{нл}} - T^*} (T_a - T^*)^2 = Q. \quad (13)$$

Для $T_a > T_{\text{нл}}$:

$$\Delta H(T^*) = \left[\alpha + \frac{\beta}{2} (T_o + T^*) \right] (T^* - T_o) + \gamma \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T^*} \right). \quad (14)$$

При встановлених значеннях ентальпій продукту горіння T_a легко розраховується за формулою (15):

$$T_a = T_{\text{нл}} + \frac{Q - L - \Delta H(T_{\text{нл}})}{C_{\text{рідк}}}. \quad (15)$$

Помилку, пов'язану із екстраполяцією, оцінюють в декілька сотень градусів. Ця методика стає складнішою в розрахунковому плані при утворенні декількох продуктів горіння.

Отримані результати можна використовувати при прогнозуванні структури і фазового складу сплавів методами геометричної термодинаміки, а відповідно і при встановленні складів металотермічних шихт [2,7-11], при розробці конструкцій металотермічних реакторів, при розробці технологій термітного зварювання і зміцнення наплавлених поверхонь [12].

Висновок. Розроблена із використанням основних залежностей термодинамічного аналізу оригінальна методика для розрахунку адіабатичної температури горіння, ентальпій компонентів встановлення параметрів металотермічного високотемпературного синтезу матеріалів.

Список використаних джерел:

1. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений [Текст] / А.Г. Мержанов, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 255. — №1. — С. 120 - 124.
2. Жигуц, Ю.Ю. Технології отримання та особливості сплавів синтезованих комбінованими процесами [Текст] / Ю.Ю. Жигуц, В.Ф. Лазар. — Ужгород : Видавництво «Інватор», 2014. — 388 с.
3. Жигуц, Ю.Ю. Матеріали, синтезовані металотермією і СВС-процесами [Текст] / Ю.Ю. Жигуц, В.І. Похмурський // Доп. НАН України. Сер. Математика, природознавство, техн. науки. — 2005. — № 8. — С. 93 - 99.
4. Zhukov, A.A. Modification of Hillert equation and their application in phase diagram computation [Текст] / A.A. Zhukov, A.S. Ramani, Yu.Yu. Zhiguts // Metal Physics and Advanced Technologies. OPA. B.V. — Amsterdam: — 1997. — V. 16. — N 29. — P. 821 - 839.
5. Zhiguts, Yu. The synthesized alloys using the geometric thermodynamic methods [Текст] / Yu. Zhiguts, O.V. Gabovda, V.V. Antalovskyi // Zprávy vědecké ideje : 11 mezinárodní vědecko-praktická konf., 27 října – 05 listopadu 2015 r. : materiály konf. — Praha : Publishing House “Education and Science” s.r.o., 2015. — D. 11. — S. 61 - 64.
6. Жигуц, Ю. Методика розрахунку складу екзотермічних шихт на основі термохімічного аналізу / Ю. Жигуц, В. Широков [Текст] // Машинознавство. — Львів. — 2005. — №4. — С. 48 - 50.
7. Жигуц, Ю.Ю. Использование термитных высоколегированных сталей для питания отливок [Текст] / Ю.Ю. Жигуц, В.Ф. Лазар // Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій : збірник наук. праць. — 2009. — № 8. — С. 173 - 178.
8. Жигуц, Ю.Ю. Технологія отримання термітних зносостійких чавунів [Електр. ресурс] / Ю.Ю. Жигуц // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні

науки). — 2013. — № 1 (21). — С. 27 - 31. — Режим доступу до журн. : <http://www.http://archive.nbu.gov.ua/portal/natural/Znpddtu/htm>.

9. Жигуц, Ю.Ю. Ливарні термітні жароміцні сплави на нікелевій основі [Текст] / Ю.Ю. Жигуц // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. Запоріжжя, ЗНТТУ. 2013. — № 1. — С. 35 - 39.

10. Zhiguts, Yu. Special grey and white termite cast irons [Текст] / Yu. Zhiguts, V. Lazar // British Journal of Science, "London University Press". London. — 2014. — № 2(6). — V. 1. — P. 201 - 207.

11. Zhiguts, Yu. Synthesis of special thermite cast irons and their properties [Текст] / Yu. Zhiguts, B. Homjak, I. Bilak // Fundamental and applied science: 11 international research and practice conf., 30 october – 07 november 2015 r. : materials conf. — Sheffield UK: "Science and Education" LTD, 2015. — V. 18. — S. 30 - 32.

12. Жигуц, Ю.Ю. Термітне зварювання чавунних деталей [Текст] / Ю.Ю. Жигуц // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. Серія "Технічні науки" : науковий збірник / Черніг. нац. технол. ун-т. — 2015. — № 2 (7,8). — С. 134 - 138.

Рецензент проф., док. техн. наук, Козубовський Володимир Ростиславович, провідний науковий співробітник науково-дослідного інституту засобів аналітичної техніки Ужгородського національного університету, лауреат державної премії у галузі науки і техніки

Стаття надійшла до редакції 12.04.2016.