

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ СВС-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Р.Г. Абдулкаримова^{1,2*}, А.Ж. Сейдуалиева², А.Н. Баткал², О. Юджел³

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

²Институт проблем горения, ул. Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан

³Стамбульский технический университет, Стамбул, Турция

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследована вероятность получения композиционных материалов на основе карбида бора методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе B_2O_3-Al-C . Термодинамические расчеты процессов СВС проводятся с целью определения температуры горения в адиабатических условиях, когда отсутствуют теплопотери и равновесного состава продуктов горения. С помощью программы FactSage проведены термодинамические расчеты равновесного фазового состава конечных продуктов СВС и адиабатической температуры горения системы B_2O_3-Al-C в зависимости от начальной температуры СВС, исходного состава компонентов исследуемых систем. В результате проведенных расчетов были определены оптимальные условия СВС-процесса для получения наибольшего количества карбида бора в композиционном материале. По результатам термодинамического анализа показана возможность получения методом СВС композиционных материалов на основе карбида бора и корунда в B_2O_3-Al-C при начальной температуре СВС, равной 700 °С.

Ключевые слова: термодинамический анализ, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), композиционный материал, карбид бора, адиабатическая температура.

1. Введение

Композиционные огнеупорные материалы на основе карбида бора характеризуются стойкостью к воздействию высоких температур, химической инертностью, имеют относительную высокую электро- и теплопроводность, не взаимодействуют с цветными металлами, устойчивы к механическим воздействиям в холодном и нагретом состоянии. Они используются как абразивные и шлифовальные материалы, в качестве поглотителя нейтронного излучения, применяются в металлургии, машиностроении, химической промышленности и многих других отраслях науки и техники [1-3].

Распространенные в настоящее время методы получения тугоплавких керамических материалов на основе карбида бора являются трудоемкими и дорогими. Они изготавливаются традиционными методами порошковой

металлургии: путем спекания или горячего прессования предварительно спрессованных заготовок, это связано и с большими энергетическими затратами. Синтез из элементов бора и углерода проходит медленно, несмотря на высокий экзотермический эффект реакции из-за трудностей твердофазной диффузии реагирующих частиц через слои синтезированного B_4C . Высокая цена чистого бора, используемого в качестве реагента, делает процесс экономически нецелесообразным. Зачастую получение данных материалов невозможно осуществить в рамках традиционных представлений о равновесных состояниях и требует привлечения новых подходов и методов синтеза специального класса композиционных керамических материалов [3-6].

Несмотря на высокие твердость и износостойкость, карбид бора обладает невысокой прочностью и трещиностойкостью.

*Ответственный автор

E-mail: abdulkarimovaroza@mail.ru (Р.Г. Абдулкаримова)

Для увеличения прочностных характеристик керамики на основе B_4C при спекании материала используются различные виды добавок, повышающих пластичность и трещиностойкость материала [3, 5]. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется технологии получения композиционных материалов на основе боридов, карбидов, нитридов в сочетании с более пластичными материалами, выполняющими роль связки.

Одним из эффективных методов синтеза подобных материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Общая технологическая схема СВС – отличается простотой аппаратного оформления, быстротой процесса, малой энергоемкостью, экологической безопасностью. Метод СВС дает широкие возможности использования магния или алюминия в качестве восстановителя при синтезе материалов горением в условиях [6-11].

В СВС-процессах происходит безотходный химический синтез тугоплавких соединений боридов, карбидов и других, которые составляют основу широкого класса современных неорганических материалов, способных работать в экстремальных условиях [7-10].

В процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза реализуются сильно экзотермические химические реакции взаимодействия реагентов, идущие с выделением большого количества тепла. В результате больших значений тепловых эффектов развиваются высокие температуры, а максимальная температура, достигаемая в процессе СВС, называется температурой горения. Она играет ключевую роль в протекании процесса СВС, в формировании конечных продуктов горения. Поэтому как экспериментальному измерению, так и теоретическому расчету температуры горения уделяется большое внимание. Она играет ключевую роль в протекании процесса СВС, в формировании конечных продуктов горения [7-11].

Наиболее надежный способ предсказать возможность проведения СВС в какой-либо смеси – это рассчитать адиабатическую температуру горения данной смеси. Эта температура должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить интенсивную гетерогенную реакцию. Желательно, чтобы адиабатическая температура горения была выше точки плавления хотя бы одного из компонентов [7]. Расчет равновесного состава продуктов позволяет находить состав смеси исходных реагентов,

необходимый для получения желаемого конечного продукта. Это особенно важно для сложных многокомпонентных систем, в которых могут иметь испарение, сублимация и диссоциация вещества при горении, а также побочные реакции, что делает продукты СВС неочевидным [7, 8].

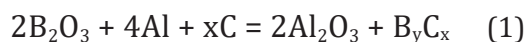
2. Экспериментальная часть

Расчеты адиабатических температур и собственно продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза проводили для системы B_2O_3-Al-C и B_2O_3-Mg-C , используя программу FactSage [12]. Базы данных FactSage – это самый большой в мире набор оцененных и оптимизированных термодинамических баз данных для неорганических систем. Важными предпосылками точных термодинамических расчетов являются точность алгоритма, минимизирующего общую энергию Гиббса системы с заданным набором ограничений, и наличие точной термодинамической базы данных, охватывающей данную исследуемую систему. FactSage хорошо подходит для выполнения равновесных расчетов для процессов получения материалов, в частности, в области их высокотемпературной обработки.

3. Результаты и обсуждение

Важным параметром СВС – систем, влияющим в конечном итоге на качество синтезированного продукта является температура горения. Термодинамический анализ позволяет рассчитать адиабатическую температуру горения экзотермических смесей ($T_{ад}$) и предсказать фазовый состав конечных продуктов СВС [12-14].

Для исследования вероятности СВ-синтеза композитов на основе карбида бора и высокотемпературных корунда исходными компонентами определены оксид бора, алюминий и графит. СВС с восстановительной стадией возможен по суммарной реакции:



Наиболее надежный способ предсказать возможность проведения СВС в какой-либо смеси – это рассчитать адиабатическую температуру горения данной смеси. Эта температура должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить интенсивную гетерогенную реакцию. В процессах СВС большую роль играет

начальная температура синтеза, чем больше начальная температура синтеза, тем выше температура горения [7].

Расчет адиабатических температур и собственно продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза проводили для системы B_2O_3-Al-C (где С – графит) используя программу FactSage [12].

На рис. 1 показано соответствие энергии Гиббса температуре горения в системе B_2O_3-Al-C при начальной комнатной температуре. Из рис. 1 видно, что максимальная температура СВС соответствует 1300 К при начальной комнатной температуре. Ранее нами было показано, что при начальной температуре ($T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$) СВС в системе B_2O_3-Al-C не проходит [13]. Как известно, в соответствии с эмпирическим критерием А.Г. Мержанова, чтобы реакция прошла в режиме горения при отсутствии предварительного подогрева, адиабатическая температура (T_{ad}) должна быть достаточно высокой [14]. Термодинамический анализ для системы B_2O_3-Al-C проведен при начальной температуре СВС, равной $700\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_0 = 700\text{ }^\circ\text{C}$).

На рис. 2 показана зависимость адиабатической температуры горения от содержания алюминия в системе B_2O_3-Al-C при $T_0 = 700\text{ }^\circ\text{C}$.

Из рис. 2 видно, что максимальная температура СВС соответствует $1980\text{ }^\circ\text{C}$ при содержании в шихте 32-40 масс.% алюминия. В интервале содержания алюминия в исходной шихте 22-25 масс.% и 27-29 масс.% наблюдаются площадки на кривой роста адиабатической температуры, что можно объяснить фазообразованием в процессе СВС.

На рис. 3 представлена зависимость фазового состава продуктов СВС от содержания

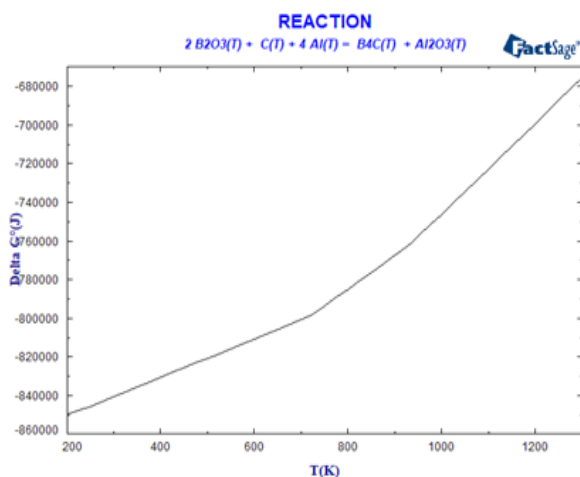


Рис. 1. Соответствие энергии Гиббса температуре горения в системе B_2O_3-Al-C .

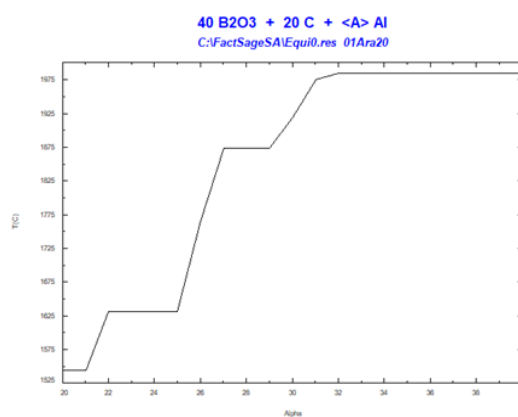


Рис. 2. Зависимость адиабатической температуры горения от содержания алюминия в системе B_2O_3-Al-C при $T_0 = 700\text{ }^\circ\text{C}$.

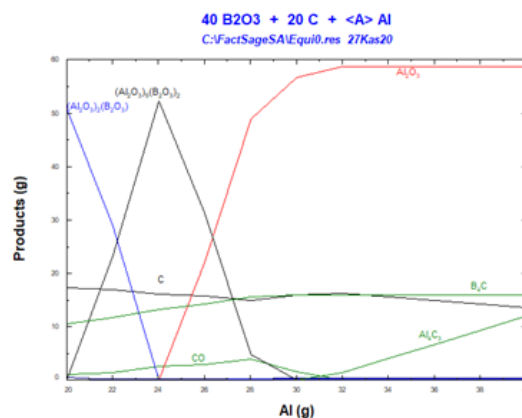


Рис. 3. Зависимость фазового состава продуктов СВС от содержания алюминия в системе B_2O_3-Al-C при $T_0 = 700\text{ }^\circ\text{C}$.

алюминия в системе B_2O_3-Al-C . Из диаграммы следует, что содержание карбида бора в продуктах синтеза по расчетным по программе FactSage растет с увеличением количества алюминия и составляет максимально до 16 масс.%, также растет выход высокотемпературного корунда до 60 масс.%. При содержании в шихте более 30% алюминия наблюдается образование карбида алюминия. С увеличением содержания алюминия не наблюдается образования промежуточных продуктов СВС таких как $(Al_2O_3)_9 \cdot (B_2O_3)$ и $(Al_2O_3) \cdot (B_2O_3)$. Следует отметить, что до 30% алюминия в шихте наблюдается газообразование (CO), что может повлиять на прочность полученного материала.

Таким образом, максимальная температура горения $T_{ad} \sim 1900\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. выше температур плавления ($T_{пл} = 660\text{ }^\circ\text{C}$) алюминия, оксида бора ($T_{пл} = 480\text{ }^\circ\text{C}$), но ниже температур плавления оксида алюминия ($T_{пл} = 2044\text{ }^\circ\text{C}$), что

позволяет судить о возможности получения продуктов горения на основе карбида бора и корунда. Желаемый фазовый состав продуктов СВС соответствует содержанию алюминия в исходной шихте 30–35 масс.% (рис. 3).

4. Заключение

С помощью программы FactSage проведены термодинамические расчеты равновесного фазового состава конечных продуктов СВС и адиабатической температуры горения системы B_2O_3-Al-C в зависимости от начальной температуры СВС, исходного состава компонентов. Установлено, что при начальной температуре ($T_0 = 25$ °С) СВС в системе B_2O_3-Al-C не проходит из-за низкой адиабатической температуры. При содержании алюминия в исходной шихте 30–35 масс.% адиабатическая температура СВС соответствует 1900 °С при $T_0 = 700$ °С.

По результатам термодинамического анализа показана возможность получения методом СВС композиционных материалов на основе карбида бора и корунда в системе B_2O_3-Al-C при начальной температуре СВС, равной 700 °С ($T_0 = 700$ °С).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08957682).

Литература

- [1]. Андриевский Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства // Успехи химии. – 2012. – Т.81, №6. – С.549–559.
- [2]. Перевислов С.Н. Жидкофазно-спечённые керамические материалы на основе карбида бора // Вестник НТУ. – 2014. – №53. – С.84–88.
- [3]. Narayan S. Hosmane Boron Science: New Technologies and Applications. – 2012. – 858 p. ISBN 9781439826621
- [4]. Radev D.D., Ampaw E. Classical and contemporary synthesis methods of boron carbide powders // Comptes rendus de l'Acad'emie bulgare des Sciences. – 2015. – Vol.68, №8. – P.945-956.
- [5]. Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Перфилов С.А., Прохоров В.М., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д. Высокотвердая керамика на основе карбида бора и производных

фуллерита // Физика твердого тела. – 2017. – Т.59, №2. – С.318–321.

- [6]. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I., Sachkova N.V. Combustion synthesis and consolidation B_4C-TiB_2 composites // Letters on materials. – 2016. – Vol.6, №3. – P.217–220.
- [7]. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical Retrospective of SHS: An Autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – Vol.17. – P.242–265.
- [8]. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. – М.:ТОРУС ПРЕСС. – 2007. – 336 с.
- [9]. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.:МИССИС. – 2011. – 377 с.
- [10]. Рогачев А.С. Горение для синтеза материалов / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян. – Москва: Физматлит, 2012. – 400 с.
- [11]. Mansurov Z.A., Fomenko S.M., Alipbaev A.N., Abdulkarimova R.G., Zarko V.E. Aluminothermic Combustion of Chromium Oxide Based Systems under High Nitrogen Pressure // Combustion Explosion, and Shock Waves. – 2016. – Vol.52, №2. – P.184–192.
- [12]. Jung I., Van Ende M-A. Computational Thermodynamic Calculations: FactSage from CALPHAD Thermodynamic Database to Virtual Process Simulation // Metallurgical and materials transactions 50th anniversary collection. – 2020. – Vol.51B. – P.1851–1874.
- [13]. Abdulkarimova R.G., Seidualieva A.J., Kamunur K. Self-propagating high temperature synthesis of composite materials based on boron carbide // Combustion and plasma chemistry. – 2018. – Vol.16, №3-4 – P.142–146.
- [14]. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Термодинамический анализ реакций СВС // Процессы горения в химической технологии и металлургии / ИХФ АН СССР. Черногловка. – 1975. – С.174–187.

References

- [1]. Andrievsky RA (2012) Advances in chemistry [Uspekhi khimii] 81(6):549–559. (in Russian)
- [2]. Perevislov SN (2014) Bulletin of NTU [Vestnik NTU] 53:84–88. (in Russian)
- [3]. Narayan S (2012) Hosmane Boron Science: New Technologies and Applications, CRC Press, USA. ISBN 9781439826621
- [4]. Radev DD, Ampaw E (2015) Comptes rendus de l'Acad'emie bulgare des Sciences. 68(8):945–956.
- [5]. Ovsyannikov DA, Popov MYu, Perfilov SA,

- Prokhorov VM, Kulnitskiy BA, Perezhogin IA, Blank VD (2017) Solid state physics [Fizika tverdogo tela] 59(2):318–321. DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44055.302 (in Russian)
- [6]. Shcherbakov VA, Gryadunov AN, Alymov MI, Sachkova NV (2016) Letters on materials. 6(3):217–220.
- [7]. Merzhanov AG, Borovinskaya IP (2008) International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 17:242–265.
- [8]. Merzhanov AG, Mukasyan AS (2007) Solid flame combustion [Tverdoplamennoe gorenje] «TORUS PRESS» Moscow, Russia. ISBN 978-5-94588-053-5 (in Russian)
- [9]. Levashov EA, Rogachev AS, Kurbatkina VV, Maksimov YuM, Yukhvid VI (2011) Advanced materials and technologies for self-propagating high-temperature synthesis [Perspektivny'e materialy i tekhnologii samorasprostranyayushhegosya vy sokotemperaturnogo sinteza] MISSIS, Moscow, Russia. ISBN 978-5-87623-463-6 (in Russian)
- [10]. Rogachev AS, Mukasyan AS (2012) Combustion for the synthesis of materials [Gorenje dlya sinteza materialov] Fizmatlit, Moscow, Russia. ISBN 978-5-9221-1441-7 (in Russian)
- [11]. Mansurov ZA, Fomenko SM, Alipbaev AN, Abdulkarimova RG, Zarko VE (2016) Combustion Explosion, and Shock Waves 52(2):184–192.
- [12]. Jung I, Van Ende M-A (2020) Metallurgical and materials transactions 50th anniversary collection 51B:1851–1874.
- [13]. Abdulkarimova RG, Seidualieva AJ, Kamunur K (2018) Combustion and plasma chemistry 16(3-4):142–146. DOI: 10.18321/cpc289
- [14]. Novikov NP, Borovinskaya IP, Merzhanov AG (1975) Combustion processes in chemical technology and metallurgy [Protsessy gorenija v khimicheskoj tekhnologii i metallurgii] Preprint of the Institute of Chemical Physics of the Academy of Sciences of the USSR, Chernogolovka, Russia. (in Russian)

Thermodynamic analysis of obtaining SHS-composite materials based on boron carbide

R.G. Abdulkarimova^{1,2}, A.Zh. Seidualiyeva², A.N. Batkal², O. Yücel³

¹Al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

²Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr Street, 172, Almaty, Kazakhstan

³Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey

Abstract

In this work, the probability of obtaining composite materials based on boron carbide by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the B_2O_3 -Al-C system is investigated. Thermodynamic calculations of SHS processes are carried out in order to determine the combustion temperature under adiabatic conditions, when there is no heat loss and the equilibrium composition of combustion products. Using the FactSage program, thermodynamic calculations of the equilibrium phase composition of the final SHS products and the adiabatic combustion temperature of the B_2O_3 -Al-C system were carried out depending on the initial temperature of the SHS and the initial composition of the components of the systems under study. As a result of the calculations, the optimal conditions for the SHS process were determined to obtain the largest amount of boron carbide in the composite material. Based on the results of thermodynamic analysis, the possibility of obtaining by SHS method of composite materials based on boron carbide and corundum in B_2O_3 -Al-C at an initial temperature of SHS equal to 700 °C was shown.

Keywords: thermodynamic analysis, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), composite material, boron carbide, adiabatic temperature

Бор карбиді негізіндегі ӨЖС-композиттік материалдарды алудың термодинамикалық талдауы

Абдулкаримова^{1,2}, А.Ж. Сейдуалиева², А.Н. Баткал², О. Юджел³

¹Әль-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Әль-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

²Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

³Стамбул техникалық университеті, Стамбул, Турция

Аңдатпа

Бұл жұмыста B_2O_3 -Al-C жүйесінде өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез (ӨЖС) әдісімен бор карбиді негізінде композициялық материалдарды алу ықтималдығы зерттелген. ӨЖС процестерінің термодинамикалық есептеулері адиабаттық жағдайда, жылу шығыны болмаған кезде жану температурасын және жану өнімдерінің тепе-теңдік

құрамын анықтау мақсатында жүргізіледі. FactSage бағдарламасын пайдалана отырып, соңғы ӨЖС өнімдерінің тепе-теңдік фазалық құрамының және B_2O_3-Al-C жүйесінің адиабаталық жану температурасының термодинамикалық есептеулері ӨЖС бастапқы температурасына және ӨЖС компоненттерінің бастапқы құрамына байланысты жүргізілді. зерттелетін жүйелер. Есептеулер нәтижесінде композициялық материалдағы бор карбидінің ең көп мөлшерін алу үшін ӨЖС процесінің оңтайлы

шарттары анықталды. Термодинамикалық талдау нәтижелері бойынша ӨЖС арқылы B_2O_3-Al-C құрамындағы бор карбиді мен корунд негізіндегі композициялық материалдарды 700 °C бастапқы ӨЖС температурасында алуға болатыны көрсетілді.

Кілт сөздер: термодинамикалық талдау, өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез (ӨЖС), композиттік материал, бор карбиді, адиабаталық температура