УДК 621: 547

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАТРИЧНОГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СВС-ОКСИДНОЛЕГИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ

В.Ю. Костыря,

Национальная металлургическая академия Украины

В отличие от большинства СВС-материалов оксиднолегированные металлокомпозиты синтезируются не в защитной среде (*Ar*, N_2 , *He*), а при нормальных атмосферных условиях (на воздухе). Поэтому при разработке модели структурообразования материалов данного типа необходимо учитывать реакции, протекающие в шихте, реагирующей с ингредиентами воздуха. При этом предполагается, что фаза-упрочнитель, в силу своей химической инактивности и теплового сопротивления, с воздухом не реагирует. Физико-химическая модель матричного структурообразования разработана для железоматричных композитов.

После прохождения СВС-реакции и приложения компактирующего давления образуются следующие продукты – составляющие металлокомпозита: металлизированный монолитный продукт (цельный оксиднолегированный металлокомпозит) со степенью металлизации матрицы до 95 %; фаза-связка; отходящие избыточные газы. Так как в качестве матрицы оксиднолегированного металлокомпозита используется железная окалина, то в ней неизбежно присутствуют и оксиды других металлов, использующихся в металлургических агрегатах (*Mn*, *Ni*, *Cr*, *Ti*), и примеси в виде соединений *Si*, *P*, *S*. Но, во-первых, их доля незначительна, а во-вторых, при температурах СВС-реакции (~ 4000 К) большинство легкоплавких компонентов шихты (в том числе все соединения *S* и *P*) просто аннигилируют. Поэтому с целью описания СВС-реакции в упрощенном виде (с некоторой долей погрешности) их влиянием можно пренебречь.

Процесс получения СВС-металлокомпозитов в окислительной среде сопровождается взаимодействием между ингредиентами реакционной атмосферы по реакциям:

$$N_2(b)+k_1O_2 \rightarrow k_2NO\text{'}$$
$$C(b)+k_3O_2 \rightarrow k_4CO+k_5CO_2,$$
$$H_2(b)+k_6O_2 \rightarrow k_7H_2+k_8H_2O\text{'}$$

где $k_1 \ldots k_8$ – стехиометрические коэффициенты, характеризующие степень использования кислорода в приведенных реакциях.

Все вышеприведенные реакции протекают в волне фронта горения продуктов СВС, часть из которых инициируют реакции восстановления железа из оксида. Однако, для обеспечения высокого окислительного потенциала (степени усвоения шихтовых ингредиентов при экзотермической реакции) необходимо отсутствие во фронте горения CO_2 и H_2O, т.е.

$$k_5 = 0, \qquad k_8 = 0.$$

Следовательно, реакция должна протекать в следующем виде:

$$C(b) + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO, \qquad K_P = \frac{P_{\{CO\}}}{P_{\{O_2\}}^{1/2}}, \qquad lgK_P = 4{,}692 + \frac{5772}{T}.$$

Присутствующий в шихте, а затем и в матрице металлокомпозита, "захваченный" водород в реакцию с образованием гидридов железа не вступает, а образует в матрице сложную пористую структуру. Таким образом, восстановление оксидов железа в процессе СВС происходит по реакциям:

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2, \qquad K_P = \frac{P_{\{CO_2\}}}{P_{\{CO\}}}, \qquad lgK_P = 4{,}31 + \frac{558}{T},$$

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2, \qquad K_P = \frac{P_{\{CO_2\}}}{P_{\{CO\}}}, \qquad lgK_P = 2{,}08 - \frac{1847}{T},$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2, \qquad K_P = \frac{P_{\{CO_2\}}}{P_{\{CO\}}}, \qquad lgK_P = -1{,}25 + \frac{1060}{T}.$$

Альтернативой реакциям может являться следующая последовательность химических реакций восстановления железа:

$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O'$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O'$$

$$FeO + H_2 \rightarrow Fe + H_2O'$$

Протекание какого-либо из механизмов восстановления железа зависит от процентного содержания одного из компонентов в окислительной атмосфере. Но предпочтительным является первый механизм. При этом следует отметить, что реакции восстановления оксида железа (III) в оксид железа (II) может протекать только в прямом направлении, а реакции получения неокисленного железа являются обратимыми. К тому же, с учетом термодинамики СВС, для достижения равновесных концентраций FeO и Fe необходим избыток восстановителя по сравнению с термодинамическим равновесием.

Уравнение константы равновесия реакции имеет вид:

$$K_P = \frac{\%\, V_{(CO_2)}}{\%\, V_{(CO)}},$$

где $\%V_{(CO_2)}$ и $\%V_{(CO)}$ – объемное процентное содержание CO_2 и CO, соответственно.

Литературный массив данных показывает практически полное отсутствие результатов эксперимента по вопросу возможного вторичного окисления фронта СВС. Однако, данный вопрос в разрабатываемой технологии получения оксиднолегированных композитов имеет важное значение, поэтому в физико-химической модели СВС-компактирования учитываются реакции косвенного восстановления и вторичного окисления оксидов железа и восстановившегося металла (в частности, обратимые реакции с участием CO, CO2, H2O

и H_2).

Поскольку

$$\frac{\%\ V_{(CO_2)}\times\%\ V_{(sum)}}{V_{(M)}}=\frac{\%\ CO_2\times m_{(sum)}}{M_{(CO_2)}},$$

где $V_{(sum)}$ $m_{(sum)}$ – суммарные объем и масса газов, участвующих в СВС-реакции во время получения композитов, соответственно; $V_{(M)}$– молярный объем газов; $M_{(CO_2)}$– молярная масса CO_2 ,

то $\%\ V_{(CO_2)}=\frac{\%\ CO_2\times m_{(sum)}}{V_{(sum)}\times V_{(M)}}\times M_{(CO_2)}$, и $\%\ V_{(CO)}=\frac{\%\ CO\times m_{(sum)}}{V_{(sum)}\times V_{(M)}}\times M_{(CO)}$.

При этом

$$K_P=\frac{(\%\ CO_2\times m_{(sum)})/(V_{(sum)}\times V_{(M)}/44)}{(\%\ CO\times m_{(sum)})/(V_{(sum)}\times V_{(M)}/28)}=\frac{7\times\%\ CO_2}{11\times\%\ CO}.$$

С учетом зависимости получаем, что отношение $\%CO_2/\%CO$ определяется зависимостью:

$$lg\left(\frac{\%\ CO_2}{\%\ CO}\right)=4{,}5-\frac{558}{t_{шихты}+273}.$$

Аналогично для водородсодержащей части атмосферы реакцию можно записать так:

$$K_P=\frac{\%\ V_{(H_2O)}}{\%\ V_{(H_2)}}=\frac{2\times\%\ H_2O}{18\times\%\ H_2}=\frac{1}{9}\left(\frac{\%\ H_2O}{\%\ H_2}\right).$$

С учетом зависимости определяется соотношение $\%H_2O/\%H_2$:

$$lg\left(\frac{\%\ H_2O}{\%\ H_2}\right)=7-\frac{2468}{t_{шихты}+273}.$$

Поскольку на последних этапах фазоструктурообразования происходит полная металлизация матрицы металлокомпозита, то необходимо знать предельное соотношение CO_2/CO и H2O/H2 в восстановительной части реакционной атмосферы синтеза. Это соотношение составляет:

$$\frac{\%\ CO_2}{\%\ CO}<10^{-1{,}0235+\left(\frac{1018{,}35}{t_{шихты}+273}\right)}$$ и $$\frac{\%\ H_2O}{\%\ H_2}<10^{1{,}4815-\left(\frac{891}{t_{шихты}+273}\right)}.$$

При выполнении расчетов с использованием предлагаемой модели эти ограничения должны соблюдаться. В расчетах принято равенство температуры шихты и температуры реакционной атмосферы, т.к. предполагается, что СВС-компактирование оксиднолегированных композитов происходит в термодинамической системе, обменивающейся тепловой энергией и веществом с окружающей средой. В разрабатываемой модели не предусматривается возможности появления соединений при реакции между матричной шихтой и азотом, т.к. образование нитридов может начаться только с участием химически чистого железа и протекает во временно́м интервале, значительно превышающем

длительность технологической СВС-реакции. В расчете теплового баланса разрабатываемой технологии, с учетом физико-химической модели процесса можно записать:

$$Q_{(прих)физ} + Q_{(прих)хим} = Q_{(расх)физ} + Q_{(расх)хим} + Q_{(пот)}, \qquad (5.124)$$

где $Q_{(прих)физ}$ и $Q_{(прих)хим}$ – количество физической и химической теплоты, приходящей при образовании СВС-компакта, Дж; $Q_{(расх)физ}$ и $Q_{(расх)хим}$ – количество физической и химической теплоты, расходуемой при образовании СВС-компакта, Дж; $Q_{(пот)}$ – количество тепловых потерь, Дж.

Должны учитываться тепловые эффекты реакций:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2, \qquad K_P = \frac{P_{\{CO_2\}}}{P_{\{CO\}} \times P_{\{O_2\}}^{1/2}}, \qquad lgK_P = -4{,}57 + \frac{14758}{T}.$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O, \qquad K_P = \frac{P_{\{H_2O\}}}{P_{\{H_2\}} \times P_{\{O_2\}}^{1/2}}, \qquad lgK_P = -2{,}825 + \frac{12849}{T}$$

и тепловые потери на всех стадиях химического восстановления железа из оксида.

Температуры и формообразующее давление СВС-компактирования могут способствовать получению следующих вариаций межфазного состояния в синтезируемых металлокомпозитах (величина фазоразделения определяется соотношением массы металлоидной части матрицы композита к массе исходной шихты): композиционные материалы типа ”сэндвич” с прочным сцеплением гетерофазных объемов (с частичным фазоразделением); материалы керметного типа, с отсутствием фазоразделения, в которых матрица и фаза-упрочнитель распределены друг в друге по ”классическому” типу; материалы с полным фазоразделением.

Расчет возможного фазоразделения в оксиднолегированных композитах моделировался на основании следующих уравнений:

1) уравнение, описывающее химический состав металлизированного продукта (железной матрицы, принимается равным 90…95 %): $\Sigma\%\ R_{(матр)i,хим} = 100\ \%_{хим}$;

2) уравнение баланса железа с учетом физико-химической модели процесса:

$$\Sigma\ (\%\ Fe_{(прих)i} \times P_{(прих)i}) = \Sigma\ (\%\ Fe_{(расх)i} \times P_{(расх)i});$$

3) уравнение баланса кислорода с учетом физико-химической модели процесса:

$$\Sigma\ (\%\ O_{2(прих)i} \times P_{(прих)i}) = \Sigma\ (\%\ O_{2(расх)i} \times P_{(расх)i});$$

4) уравнение соотношения содержаний CO и CO2 с учетом физико-

химической модели процесса: $\frac{\%\ CO_2}{\%\ CO} = const_1^*$,

* – за данную величину принимается фиксированное соотношение максимальных содержаний этих газов в реакционной атмосфере реакционной зоны;

5) уравнение баланса водорода с учетом физико-химической модели процесса:

$$\Sigma\ (\%\ H_{2(прих)i} \times P_{(прих)i}) = \Sigma\ (\%\ H_{2(расх)i} \times P_{(расх)i});$$

6) уравнение соотношения содержаний H_2 и H_2O в реакционной атмосфере:

$$\frac{\%\ H_2O}{\%\ H_2} = const_2^{**},$$

** – данная величина рассчитывается аналогично (4);

7) уравнение степени металлизации: $\alpha = \frac{\%\ Fe_{(прод)}}{\%\ Fe_{(сум)}}$.

Таким образом, наиболее основными параметрами, регулирующими величину фазоразделения готового СВС-продукта, являются: полнота протекания реакции металлизации (зависит от количественных соотношений атмосферы); температура горения шихты (основополагающий параметр), регулируется составом шихты, в частности, введением в нее различного количества ”холодной” оксидной фазы-упрочнителя; время протекания процесса.

Из сопоставления времени фазоразделения и охлаждения расплава можно получить оценку полноты фазоразделения:

$$\frac{t_ф}{t_{охл}} \approx \frac{\mu a}{g d_K^2 l (\rho_м - \rho_o)},$$

где $t_ф$ – время, необходимое для полного завершения процесса фазовой реакции, с; $t_{охл}$ – время остывания композита от температуры горения до температуры кристаллизации, с; μ – вязкость оксидного расплава, Ст; a – коэффициент температуропроводности расплава, Вт/м^2; g – величина компактирующего давления, МПа; d_K – диаметр образца, мм; l – высота образца до сжигания, м; $\rho_м$ и ρ_o – плотность металлической и оксидной фазы, соответственно, кг/м^3.

Если $\frac{t_ф}{t_{охл}} >> 1$, осуществляется полное фазоразделение; $\frac{t_ф}{t_{охл}} << 1$ – фазоразделение отсутствует; $\frac{t_ф}{t_{охл}} \approx 1$ – частичное фазоразделение.

Из исходных ингредиентов, находящихся в шихте, во взаимных фазовых реакциях участвуют Fe, FeO, Fe3O4, Fe2O3, Al и Al2O3. Поэтому расчет велся для систем ”Fe–Al2O3”, ”Al–FeO”, ”Al–Fe3O4” и ”Al–Fe2O3” по данным, приведенным на рис.5.40. К тому же протекание фазовых реакций в системах, содержащих Al2O3, возможно с точки зрения термодинамики, но требует значительного хронального запаздывания и, в принципе, может не учитываться.

Согласно результатам расчета, на мультифазном макроуровне в синтезированном материале $\frac{t_ф}{t_{охл}} << 1$.

Структурообразование в СВС-материалах подвержено влиянию колебаний скорости горения и давления компактирования.. При критическом значении амплитуды тепловых колебаний волн горения от фронта СВС-реакции отрываются кольцеобразные фрагменты, которые вначале распадаются на неустойчивые кластеры, из которых затем формируются капли. Дисперсное и равномерное структурообразование в оксиднолегированных СВС-металлокомпозитах также может быть объяснено возникновением кавитационных эффектов во фронте горения. Кавитация вызывает сильные ударные эффекты, разрушающие по волновой амплитуде поверхность фронта СВС и приводящие к структурообразованию в локальных микрообъемах (при этом металлокомпозит можно рассматривать в виде "сваренного" монолита субмикросфер – капель). Под воздействием избыточных газов, выделяющихся при высокотемпературном горении, и формообразующей деформации (силового компактирования) фронт СВС-реакции деформируется под влиянием собственно спиноидального горения и давления – из него формируется полый жидкометаллический конус. Одновременно во фронте СВС развиваются колебательные процессы, обусловленные внешними и внутренними факторами. К внешним можно отнести аэродинамические силы, которые стремятся деформировать и разорвать фронт СВС, а также возмущения, обусловленные однородностью шихты (однородностью протекания экзотермической реакции), вибрацией и конструктивными особенностями основного оборудования для изготовления СВС-металлокомпозитов. К внутренним относятся силы тепловой инерции и поверхностного натяжения (стоксовские).

Распад конусной пленки, в которую трансформируется фронт СВС, вызывают волны внешней деформации, которые имеют наиболее быстро нарастающую во времени амплитуду колебаний. На периферии фронта СВС появляется утолщение, как результат развития продольной колебательной волны с максимальной амплитудой. Наряду с продольной, в результате отражения вихревых линий действия деформации от частиц шихтовых ингредиентов и монокристаллов-упрочнителей, возникает поперечная волна. Развиваясь на краю фронта СВС, вдоль зон "теплового утолщения", эта волна дискретизирует фронт СВС-структурообразования (отождествляется с фронтом горения) на локальные микрообъемы. Максимумы волны во фронте являются источниками капелек или первичных дендритов в первичной структуре матрицы металлокомпозитов. Фрагменты волны горения движутся в автоколебательном режиме, постепенно аннигилируя, за счет выравнивания температуры по объему образца (инициирование его остывания после начала силового компактирования).

Фрагменты жидкофазной составляющей фронта горения движутся с от-

носительно большой скоростью (величину которой можно отождествить с разностью между скоростями СВС-реакции и теплоотвода) и под действием газодинамических сил и сил внешней деформации распадаются на спектр мелких, быстро твердеющих капель, образующих равномернодисперсную периодичную структуру.

Таким образом, физическая модель дисперсного структурообразования в СВС-металлокомпозитах (первичной кристаллизации) основана на описании следующих стадий:

– преобразование фронта СВС в коническую пленку;

– развитие волн силовой неустойчивости во фронте СВС-реакции поперек и вдоль вектора скорости перемещения фронта СВС;

– формирование оксиднофазного тороида на периферии фронта СВС-структурообразования;

– развитие неустойчивости (термодинамической) жидкофазной области;

– формирование ”структурных потоков”, истекающих из жидкофазной области со скоростью, тождественной ее максимальной термодинамической неустойчивости;

– развитие волн деформационно-структурной неустойчивости в потоках и их распад на кластеры микрокапель .

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ипатова В.Н. Кристаллизация сплавов перитектического типа. Автореф. Дис…к.т.н. 05.16.01 / ДметИ. – Днепропетровск, 1969.– 15с.

2. Олейник Г.С. Роль пластической деформации в структурообразовании керамических материалов // Порошковая металлургия.– 1992.– № 3.– С.80-88.

3. Куликов И.С. Термодинамика оксидов: Справ. изд. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.

4. Оцисик С.Н. Сложный теплообмен.– М.: Машиностроение, 1976.–453 с.

5. Четверушкин Б.Н. Математическое моделирование задач динамики излучающего газа. – М.: Химия, 1985. – 215 с.

6. Померанцев А.А. Курс лекций по теории тепломассообмена. – М.: Выс-шая школа, 1965. – 350 с.

7. Вейник А.И. Техническая термодинамика и основы теплопередачи. – М.: Металлургия, 1965. – 365 с.

8. Шишкина Т.Н., Подлесов В.В., Столин А.М. Микроструктура и свойства экструдированных СВС-материалов //ИФЖ. – 1992. – Т.63, № 5. – С.547-557.

9. Бучацкий Л.М., Столин А.М., Худяев С.И. Уплотнение порошкового материала при неоднородном распределении плотности для различных режимов горячего прессования. – Черноголовка: Препринт ОИХФ АН СССР, 1986. – 34 с.