

РОЗРАХУНОК СКЛАДУ ЕКЗОТЕРМІЧНИХ ШИХТ НА ОСНОВІ ТЕРМОХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Ю.Ю. Жигуц, В.В. Широков, Ю.Ю. Скиба, Я.П. Легета

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

e-mail: yuzhiguts@univ.uzhgorod.ua

Результатом даної роботи є розроблена методика розрахунку адіабатичної температури сильноекзотермічних реакцій, що дає можливість в подальшому конструювати на їх основі склад металотермічної шихти, яка 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 саморозповсюджуваним високотемпературним синтезом (СВС).

Вступ

Для забезпечення необхідного температурного градієнту при твердінні виливків, усунення браку за усадковими дефектами й економії рідкого металу, що витрачається на живлення виливків у ливарному виробництві, використовуються різні методи обігріву ливарних додатків. Найчастіше застосовують: 1) створення теплоізоляційного шару; 2) періодичне доливання металу у додаток; 3) електрошлаковий обігрів додатків; 4) використання для живлення виливків, металотермічних ливарних додатків високого температурного градієнту [1-3].

Загальні проблеми

Метою роботи була розробка методики розрахунку адіабатичної температури сильноекзотермічних реакцій для наступного конструювання на їх основі металотермічної шихти, яка складалася з порошкових інгредієнтів. Цілком зрозуміло, що для виявлення реальної температури горіння суміші, сконструюваної на базі реакцій саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС) або комбінованих процесів (СВС+металотермія), потрібно врахувати масу і розміри шихти та зливка, систему тепловідводу, дисперсність інгредієнтів шихти, час горіння шихти, схему проходження фронту горіння, час твердіння зливка та ін.

Але 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.

Об'єкт дослідження – адіабатичні температури горіння СВС та комбінованих реакцій. Теоретичною основою розробленої методики є модель металотермічних та СВС процесів, які проходять за схемою: $AO \rightarrow A+BO$, $A+C \rightarrow AC$, де A, B, C – елементи синтезу; O – окислювач (кисень та ін.); AC – продукти реакції (карбіди, силіциди та ін.); BO – шлак.

Розроблена методика розрахунку складу шихти використовує стехіометричні співвідношення компонентів реакції. У наступному планується введення відповідних коефіцієнтів, що враховують активність компонентів і засвоєння їх металом. Така методика дозволяє розрахувати адіабатичну температуру горіння шихти і встановити склад металотермічних шихт, спрогнозувавши хімічний склад отриманого зливка.

Методика термохімічних розрахунків

Після встановлення складу шихти за стехіометричними коефіцієнтами хімічної реакції та корекції її складу коефіцієнтами

засвоєння компонентів шихти, проводився розрахунок адіабатичної температури горіння. При проведенні розрахунків по встановленню адіабатичної температури горіння шихти за існуючими методиками не враховується сублімація алюмінію, що дає похибку встановлення адіабатичної температури горіння T_a та теплового ефекту реакції Q . Однак не зважаючи на це, температури реагування суміші повинні бути із врахуванням тепловідводу достатні для плавлення складових реакції і її продуктів. Найчастіше в якості вихідних компонентів використовують сполуки заліза та алюмінію, їх температура плавлення складає: $T_{пл(FeO)} = 1640K$;

$$T_{пл(Fe_3O_4)} = 1810K ; T_{пл(Fe)} = 1800K ;$$

$$T_{пл(Al)} = 830K ; T_{пл(Al_2O_3)} = 2320K .$$

Основний критерій отримання зливків – T_a повинен 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.

Враховуючи умову розрахунку, що все тепло витрачається на нагрів шихти, тобто ентальпії вихідних продуктів і кінцевих 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 [4]:

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

де $C_{i,p}$ та H_i – відповідно теплоємності і ентальпії продуктів реакції; $T_{пл,i}$ та L_i – відповідно температури і теплоти плавлення продуктів реакції.

Частка рідкої фази γ 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, проводилася екстраполяція значень у відповідності із запропонованими висновками [1]:

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

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

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

Ця методика була використана для розрахунку T_a і Q_p для спеціальних легованих сталей та чавунів, твердих сплавів, карбідосталей, мідних та інших сплавів.

Методика розрахунку адіабатичних температур горіння

Цей розрахунок проводиться при введенні припущення адіабатичності процесу (відсутності тепловтрат у зоні реакції) і повного перетворення вихідних реагентів у продукти реакції. Крім цього вказані аспекти можна закласти у термодинамічну модель змодельованої задачі. Втрати ж тепла враховуються макрокінетичною теорією горіння [5].

Для рівняння рівноваги ентальпій вихідних речовин при початковій температурі T_o і кінцевих продуктів при T_a , тобто припустивши, що все тепло виділяється у ході реакції і йде на нагрів продуктів горіння від початкової температури до температури горіння, можна керуватись рівнянням (1). При утворенні одного продукту

$$\sum_{j=1}^m X_j \rightarrow Z_{m\phi.рідк.}$$

Тоді рівняння (1) можна перетворити у

$$\int_{T_o}^{T_a} C(T) dT = Q - \gamma L, \quad (4)$$

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

При відомих $C(T)$, Q і L рівняння (2) дозволяє встановити T_a . При $T_a = T_{пл}$ встановлюється величина γ .

Тоді

$$\Delta H(T_{пл}) = \int_{T_o}^{T_{пл}} C(T) dT. \quad (5)$$

При

$$\Delta H(T_{пл}) > Q \rightarrow T_a < T_{пл} \quad (6)$$

$$\Delta H(T_{пл}) < Q - L \rightarrow T_a > T_{пл}$$

$$Q - L < \Delta H(T_{пл}) < Q \rightarrow T_a = T_{пл}$$

і

$$\gamma = \frac{Q - \Delta H(T_{пл})}{L}. \quad (7)$$

Це ілюструє рис. 1.

На жаль, при проведенні розрахунків необхідно екстраполювати залежність $C(T)$ у область більш високих температур

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

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

де $C_{тв}(T_{пл})$ – теплоємність твердого продукту у точці плавлення; $C_{рідк}$ – теплоємність рідкого продукту незалежно від

температури; n – число атомів у молекулі утвореного продукту.

Для лінійної залежності теплоємності від температури для $T_{рідк} < T < T_{пл}$ [4]:

$$C(T) = C^* + \frac{C_{пл} - C^*}{T_{пл} - T^*} (T - T^*) \quad (9)$$

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

При $T < T^*$:

$$C(T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2. \quad (10)$$

Використовуючи наведені вирази знаходимо:

$$\Delta H(T_{пл}) = \Delta H(T^*) + \frac{C^* + C_{пл}}{2} (T_{пл} - T^*), \quad (11)$$

де

$$C^* = \alpha + \beta T^* + \gamma (T^*)^2. \quad (12)$$

Для випадку $T_a < T_{пл}$:

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

Для $T_a > T_{пл}$:

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

При встановлених значеннях ентальпії продукту горіння T_a легко розраховується за формулою (2). Помилку, пов'язану із екстраполяцією, оцінюють в декілька сотень градусів.

Отримані результати можна використовувати при встановленні складів металотермічних шихт [6, 7], при розробці конструкцій металотермічних реакторів [8], при розробці технологій термітного зварювання і зміцнення наплавлених поверхонь [9].

Висновок

Розроблено із використанням основних залежностей термодинамічного аналізу оригінальну методику для розрахунку адіабатичної температури горіння, ентальпій компонентів встановлення параметрів металотермічного високотемпературного синтезу матеріалів.

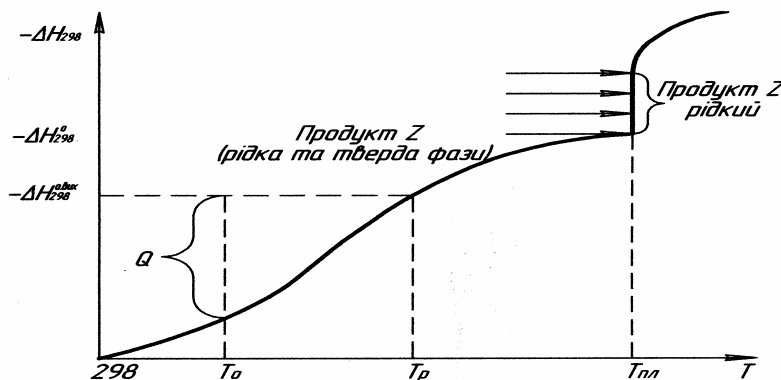


Рис. 1. Описана схема розрахунку.

Література

1. Мержанов А.Г., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высоко-температурный синтез литых тугоплавких неорганических соединений//Докл. АН СССР. – 1980. – т.255. – №1, – С. 120-124.
2. Жигуц Ю.Ю. Патент №2001106813. Экзотермічна суміш для живлення виливків з високолегованих сталей. – Бюл.№9. – 2002. – С. 12.
3. Ю.Ю. Жигуц, Ю.Ю. Скиба. Патент України №70176 А МПК: 7С21С1/08 Экзотермічна суміш для металотермічних ливарних додатків бронзових виливків. Опубл. 15.09.2004.; – Бюл. №9.
4. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. – М. – Металлургия. – 1979. – 232 с.
5. Жигуц Ю., Широков В. Методика розрахунку складу екзотермічних шихт на основі термохімічного аналізу// Машинознавство. – Львів. – 2005. – №4. – С. 48–50.
6. Жигуц Ю.Ю. Високоміцний чавун для термітного зварювання заготовок // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков. – Техн. центр. – 2005. – №1 (13). – С. 56–58.
7. Жигуц Ю.Ю. Використання порошкових матеріалів для синтезу високохромованих неіржавіючих сталей// Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – Запоріжжя, ЗНТТУ. – 2005. – №2. – С. 26–29.
8. Ю.Ю. Жигуц, Ю.Ю. Скиба, В.І. Похмурський, І.І. Крайній. Патент України на корисну модель № u 2005 03319 А МПК: 7В22С9/08. Металотермічний реактор. Опубл. 17.10.2005.; – Бюл. №10.
9. Zhiguts Yu.Yu., Shurokov V.V. The improvement of service and technological characteristics cast alloys syntheses by exothermic processes//Материалы 6-ой пром. конф. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях». Славское. – Киев: «Наука, техника, технология». – 2006. – С. 113-114.

THE ACCOUNTANCIES OF STRUCTURE EXOTHERMIC FUSION MIXTURE ON BASE OF THE THERMOCHEMICAL ANALYSIS

Yu.Yu. Zhyguts, V.V. Shirokov, Yu.Yu. Skyba, Ja.P. Legeta

Uzhgorod National University, Pidgirna St. 46, Uzhgorod 88000, Ukraine

e-mail: yuzhiguts@univ.uzhgorod.ua

The result of this work is the developed design process adiabatic temperatures high-exothermic reactions at the structure metallothermic fusion 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 metallothermic fusion 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 metallothermic and self-spreading high-temperature synthesis (SHS).