

УДК 666.76:54.057

**К. Б. Подболотов**, кандидат технических наук, научный сотрудник (БГТУ);  
**Е. М. Дятлова**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);  
**Б. Б. Хина**, доктор химических наук, главный научный сотрудник (ФТИ НАН Беларуси);  
**А. А. Бабак**, студент (БГТУ)

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В статье приведены результаты термодинамического анализа применительно к процессам самораспространяющегося высокотемпературного синтеза керамических огнеупорных материалов в системе Al – SiO<sub>2</sub> – C. Показана возможность определения максимальной температуры процесса и расчета состава продуктов синтеза. Установлено оптимальное соотношение компонентов в системе для получения материала, содержащего максимальное количество фаз корунда и карбида кремния, которое составляет, %: SiO<sub>2</sub> – 40 – 60; Al – 30 – 40; C – 10 – 20.

The article contains results of the thermodynamic analysis with reference to the processes of self-propagating high-temperature synthesis of ceramic refractory materials in the system Al – SiO<sub>2</sub> – C. The possibility of definition of the maximum temperature of process and calculating the composition of the synthesis products is demonstrated. The optimum ratio of components in the system for obtaining material containing the maximum quantity of phases of corundum and silicon carbide is established, which is, %: SiO<sub>2</sub> – 40 – 60; Al – 30 – 40; C – 10 – 20.

**Введение.** Термодинамические расчеты равновесного состояния многокомпонентных систем широко используют в химии и химической технологии, теплофизике процессов горения, металлургии и материаловедении и других областях науки и техники [1–2]. В научных исследованиях и инженерной практике наибольшее распространение получил метод термодинамических расчетов, при котором записывают большое число предполагаемых химических реакций с участием исходных веществ и вероятных промежуточных и конечных продуктов (как конденсированных, так и газообразных).

Однако, в гетерофазных системах с большим числом компонентов одновременно протекает большое число химических реакций и фазовых превращений на различных границах раздела фаз. При этом возможно образование различных промежуточных продуктов (твердых и газообразных) и новых поверхностей. При добавлении в рассматриваемую систему новых реакций и/или компонентов приходится записывать новые уравнения и переделывать программу для численного решения, что связано с большими затратами времени и усилий [1–2].

В термодинамике рассматривается лишь исходное и конечное состояние системы и не принимается во внимание путь перехода. Равновесное состояние системы определяется условием минимума свободной энергии системы в целом. При этом формальная запись уравнений химических реакций является излишним звеном, поскольку в многокомпонентной системе возможно большое число путей перехода от исходного состояния к равновесному [2].

В связи с этим термодинамический расчет сводится к поиску соединений, которые могут образоваться из элементов, входящих в состав исходных веществ, и определению количественного соотношения этих веществ, отвечающего условию термодинамического равновесия (экстремуму характеристической функции).

Для процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [3–5] важной характеристикой является адиабатическая температура горения  $T_{ad}$  и равновесный состав реагирующей системы при  $T_{ad}$ . Обычно термодинамический расчет величины  $T_{ad}$  основан на простом допущении [6]: реакция протекает полностью (со степенью превращения 100%) в адиабатических условиях, т.е. теплота реакции при начальной температуре  $T_0$  ( $T_0 \geq 298$  K) расходуется на разогрев до  $T_{ad}$  и возможное плавление продуктов. Величина  $T_{ad}$  определяется из условия баланса энтальпии  $\Delta H_{T_0}(r) = \Delta H_{T_{ad}}(pr)$ , т.е.

$$\Delta H_{T_0}(r) = \sum_r \left[ \Delta H_{298}^0(r) + \int_{298}^{T_0} c_p(r) dT \right] =$$

$$\Delta H_{T_{ad}}(pr) = \sum_{pr} [\Delta H_{298}^0(pr) +$$

$$+ (1 - x_m) \int_{298}^{T_{ad}} c_p(pr_s) dT + x_m \left( \int_{298}^{T_m} c_p(pr_m) dT + \right.$$

$$\left. + \Delta H_m(pr_m) + \int_{T_m}^{T_{ad}} c_p(pr_m) dT \right)],$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – стандартная энтальпия образования вещества;  $\Delta H_m$  и  $T_m$  – теплота и температура

плавления;  $c_p$  – теплоемкость;  $x_m$  – мольная доля расплава в продуктах реакции;  $r$  – означает реагенты;  $pr$  – продукты реакции, нижние индексы  $s$  и  $m$  относятся соответственно к твердым веществам (*solid*) и расплаву (*melt*).

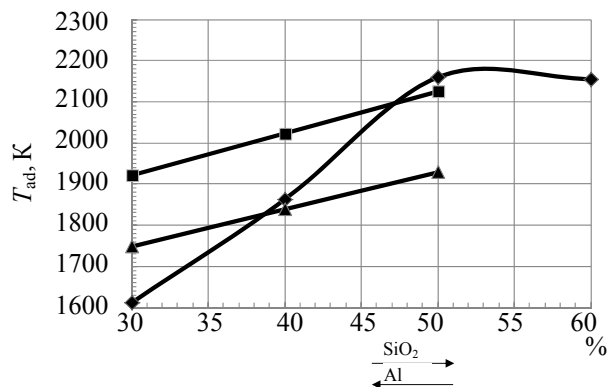
В данной работе для термодинамического анализа процессов СВС использовалась универсальная программа АСТРА-4, разработанная в МГТУ им. Баумана [1–2]. В ней поиск равновесного состава гетерофазной многокомпонентной системы осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (изобарно-изотермическом, изохорно-изотермическом, адиабатическом и др.). В базе данных системы АСТРА-4 находится информация о термодинамических свойствах (зависимость потенциала Гиббса от температуры с учетом фазовых превращений) многих неорганических соединений.

Получаемые при термодинамическом расчете результаты характеризуют идеализированное состояние, соответствующее химическому равновесию гетерофазной многокомпонентной системы. Сравнение результатов ТМ с экспериментальными данными дает возможность оценить относительную роль термодинамических и кинетических факторов и может служить основой для установления детального механизма фазо- и структурообразования в сложных системах, а также для оптимизации химических процессов [1–2, 5–6].

Одним из перспективных направлений применения СВС является получение керамических композиционных материалов на основе сочетания разнообразных кристаллических фаз. В качестве объекта для исследования использовалась система СВС Al – SiO<sub>2</sub> – C, в которой при прохождении процессов синтеза образуются композиции на основе фаз муллита, корунда и карбида кремния.

**Результаты и обсуждение.** Результаты термодинамического расчета адиабатической температуры горения смесей системы Al – SiO<sub>2</sub> – C в зависимости от содержания компонентов, выполненного с использованием программного комплекса АСТРА-4, представлены на рисунке.

Из графической зависимости видно, что максимальная температура горения смесей не превышает 2160 К (1887°C), следовательно, образующиеся в результате горения фазы муллита, корунд и карбид кремния будут находиться в твердом состоянии, а расплав будет состоять из кремния и алюминия и растворов на их основе.



Содержание углерода, %: ◀ 10; ◼ 20; ◈ 30;

Адиабатическая температура горения

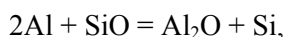
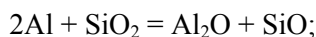
Процесс начинается с плавления алюминия, взаимодействия SiO<sub>2</sub> с расплавом и восстановлением его до кремния, с последующим образованием расплава Al – Si, в котором частично растворяется углерод. При взаимодействии расплава Al – Si и углерода образуются твердые продукты SiC и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, выделяющиеся из расплава. Возможно также гетерогенное взаимодействие на границе расплав – углерод с образованием зерен SiC и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. В этом случае зерна твердых продуктов должны уходить в расплав – иначе на границе расплав – углерод образуется сплошная твердая оболочка и процесс резко замедлится, так как лимитирующей стадией станет диффузия через слой твердой фазы (процесс намного более медленный, чем жидкофазная диффузия).

Равновесный состав продуктов синтеза, приведенный в таблице, показывает, что образование муллита термодинамически выгодно при содержании в смеси кремнезема 60% и более, а также при отсутствии в ней углерода. Увеличение количества кремнезема приводит к повышению адиабатической температуры горения смесей и содержания фаз карбида кремния и корунда. Одновременное уменьшение концентрации алюминия в системе способствует выделению карбида алюминия и повышает температуру горения. Последнее можно объяснить снижением затрат теплоты на разогрев и плавление алюминия, что повышает тепловой эффект процесса. При отсутствии углерода в системе не происходит связывания кремния, что понижает температуру процесса ввиду затрат теплоты на его плавление. Увеличение концентрации углерода более 20% приводит к снижению адиабатической температуры при незначительном изменении содержания фаз в равновесном составе, что объясняется потерями теплоты на разогрев избытка углерода, не вступающего в реакцию.

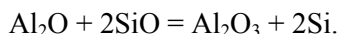
**Равновесный состав системы и адиабатическая температура синтеза  
при различном соотношении исходных компонентов**

Содержание компонентов, %			$T_{ad}$ , К	Равновесный состав продуктов синтеза									
				массовые доли								парциальное давление, кПа	
SiO <sub>2</sub>	Al	C		SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	C	SiO	CO	Al <sub>2</sub> O
30	60	10	1611,4	0,14	0,33	0,03	0,22	0,25	–	–	–	–	0,0
40	50	10	1862,1	0,22	0,45	0,03	0,13	0,16	–	–	0,0	0,1	0,4
50	40	10	2159,2	0,30	0,56	0,01	0,03	0,07	–	–	0,3	13,0	8,8
60	30	10	2154,5	0,33	0,31	0,0	–	0,0	0,35	–	2,3	6,9	2,0
30	50	20	1921,1	0,20	0,33	–	0,42	0,0	–	0,03	0,0	2,1	0,2
40	40	20	2023,0	0,26	0,45	–	0,21	0,0	–	0,06	0,0	7,4	0,9
50	30	20	2124,6	0,33	0,56	–	0,00	0,0	–	0,09	0,2	22,8	3,2
30	40	30	1748,0	0,18	0,30	–	0,38	0,0	–	0,12	–	0,2	0,0
40	30	30	1838,6	0,24	0,41	–	0,19	0,0	–	0,15	–	0,7	0,1
50	20	30	1928,4	0,30	0,51	–	0,0	0,0	–	0,18	0,0	2,3	0,2

Газообразная фаза состоит из субоксидов кремния и алюминия, а также монооксида углерода, это позволяет предположить, что взаимодействие в данной системе может происходить через образование промежуточных соединений:



субоксиды взаимодействуют между собой с образованием конечных продуктов:



При высоких температурах, в волне СВС, возможно протекание процесса восстановления кремнезема углеродом с образованием карбида кремния и монооксида углерода (так называемый процесс Ачесона).

По данным термодинамического анализа, оптимальное соотношение компонентов в системе для получения материала, содержащего максимальное количество фаз корунда и карбида кремния составляет, %: SiO<sub>2</sub> – 40 – 60; Al – 30 – 40, C – 10 – 20. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [7].

**Выводы.** Таким образом, термодинамический анализ взаимодействия в системе Al – SiO<sub>2</sub> – C в адиабатических условиях позволяет установить возможность осуществления синтеза в самораспространяющемся режиме, а также определить максимальные температуры горения и предполагаемый фазовый состав продуктов, что позволяет оптимизировать области составов для синтеза

огнеупорных материалов с заданным фазовым составом.

### Литература

1. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синяряев [и др.]. – М.: Наука, 1982. – 258 с.
2. Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 280 с.
3. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов [и др.]; под общ. ред. Е. А. Левашова. – М.: Бинном, 1999. – 176 с.
4. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 224 с.
5. Новиков, Н. П. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов; под. ред. А. Г. Мержанова // Проблемы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка: ОИХФ, 1975. – С. 174–188.
6. Многокомпонентные диффузионные покрытия на железоуглеродистых сталях / Л. Г. Ворошнин [и др.]. – Минск: БНТУ, 2007. – 470 с.
7. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения огнеупорных материалов и изделий на основе SiC и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Б. Б. Хина [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 10. – С. 2–13.

*Поступила 05.03.2011*