

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

А.А. Ситников, В.И. Яковлев, А.С. Семенчина, Е.А. Сартакова, Д.М. Скаков

Представлены оценочные расчеты термодинамических параметров для смесей порошков Ti+C+Ni, W+C+Ni Ti+C+NiCr, W+C+NiCr и WC+TiC+Ni, WC+TiC+NiCr с использованием многоцелевого программного комплекса АСТРА.4 для проведения высокотемпературного синтеза. Рассчитаны энтальпии образования продукта синтеза для различных температур и давлений с разбавлением исходной смеси химически инертными добавками.

The rough estimates of the thermodynamic parameters for the mixtures of the powders of Ti+C+Ni, W+C+Ni Ti+C+NiCr, W+C+NiCr and WC+TiC+Ni, WC+TiC+NiCr with the use of a multipurpose program set ASTRA.4 for conducting the high-temperature synthesis are represented. The enthalpies of synthesis's product formation for different temperatures and pressures with the dilution of initial mixture by chemically inert additives are calculated.

Термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем предоставляет уникальную возможность обобщенного описания любого высокотемпературного состояния с помощью одного только фундаментальных законов термодинамики, независимо от условий и способов достижения равновесия. Этот метод заложен в основу алгоритма многоцелевого программного комплекса АСТРА.4.

Программный комплекс АСТРА.4 позволяет использовать термодинамический метод для изучения большого числа самых разнообразных высокотемпературных состояний и процессов. Среди них можно назвать: определение области допустимых условий проведения технологических процессов нанесения покрытий, получения материалов со специальными свойствами, синтеза сверхтвердых и жаростойких соединений, ультрадисперсных порошков и др.

В качестве термодинамических параметров, определяющих условия равновесия исследуемых систем используются: P – давление, T – температура, V – удельный объем, S – энтропия, I – энтальпия, U – внутренняя энергия.

Определение термодинамических параметров для исследуемых систем производится поэтапно.

Для расчета состава и параметров равновесного состояния задаются элементный состав рассматриваемой термодинамической системы и параметры, определяющие условия ее равновесия.

Были проведены оценочные расчеты термодинамических параметров для смесей порошков Ti+C+Ni, W+C+Ni Ti+C+NiCr, W+C+NiCr и WC+TiC+Ni, WC+TiC+NiCr (80 % Ni и 20 % Cr). Массовая доля добавки Ni и NiCr составляла 30 %, 40 %, 50 % и 60 %. Дополнительно были исследованы параметры для смесей WC+TiC+Ni, WC+TiC+NiCr (30 % TiC и 70 % WC, 70 % TiC и 30 % WC) при содержании Ni и NiCr 20 %, 70 %, 80 %. Замеры производились при давлении $P = 0,1; 5,0; 10,0$ МПа; $T = 1000, 1500, 2000, 2500, 3000$ К.

На первом этапе определялась температура протекания синтеза основных компонентов шихты. Состав исходных компонентов смеси задавался с помощью массовых долей простых веществ, образующих смесь. Расчет равновесия выполнялся при заданных значениях давления и энтальпии.

В результате расчета были получены температуры протекания синтеза для следующих материалов:

Карбид титана (TiC) – $T=1982,6$ К;

Карбид вольфрама (WC) – $T=1171,1$ К;

Смесь карбида титана и карбида вольфрама (TiC+WC) – $T=1843,9$ К.

По полученным температурам протекания синтеза определялась энтальпия образования данных материалов [1, 2]. При пересчете в единицы соответствующие размерностям используемых в программном комплексе $I=-1445$ кДж/кг для TiC; $I=-215$ кДж/кг для WC; $I=-1254$ кДж/кг и $I=-379$ кДж/кг соответственно для TiC и WC в смеси.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

По результатам расчетов были построены зависимости энтальпии образования от температуры при различных давлениях исследуемых смесей материалов.

Установлено, что синтез материалов системы Ti+C+Ni(NiCr) (рисунки 1, 2, 3) начинает протекать с температуры приблизительно равной 1600 К.

Для смеси Ti+C+Ni энтальпия образования зависит от температуры и не зависит от давления. На участке T от 2000 К до 3000 К - зависимость I от T - линейная. По построенным зависимостям видно, что при большем содержании Ni в данной смеси образование продукта происходит быстрее. Так, например, синтез происходит быстрее при содержании 60 % Ni ($I \approx 450,6$ кДж/кг, T=2000 К), чем при 30 % Ni ($I \approx 235$ кДж/кг, T=2000 К), 40 % Ni ($I \approx 306,9$ кДж/кг, T=2000 К) и 50 % Ni ($I \approx 378,8$ кДж/кг, при T=2000 К), однако при T=3000 К энтальпии образования этих смесей практически сравниваются ($I \approx 1130$ кДж/кг). При за-

мене добавки Ni на NiCr (80 % Ni, 20 % Cr) энтальпия образования снижается при увеличении давления, и синтез продукта происходит медленнее. Так, при давлении 0,1 МПа, энтальпия растет быстрее (угол наклона графика увеличивается), чем при P=5 МПа и 10 МПа (график более плавный). При температуре T=3000 К энтальпия имеет большее значение ($I \approx 2060,4$ кДж/кг) при давлении 0,1 МПа, чем при 5 МПа ($I \approx 1303,8$ кДж/кг), при дальнейшем увеличении давления до 10 МПа энтальпия не изменяется.

При добавлении NiCr зависимость I от T на участке T от 2000 К до 3000 К становится нелинейной (при повышении T с 2500 К до 3000 К значение I резко возрастает). Также прослеживается зависимость I от процентного содержания добавки NiCr: при увеличении с 30 % до 60 % NiCr резко повышается энтальпия образования с 1599 кДж/кг до 2060,4 кДж/кг (при P=0,1 МПа).

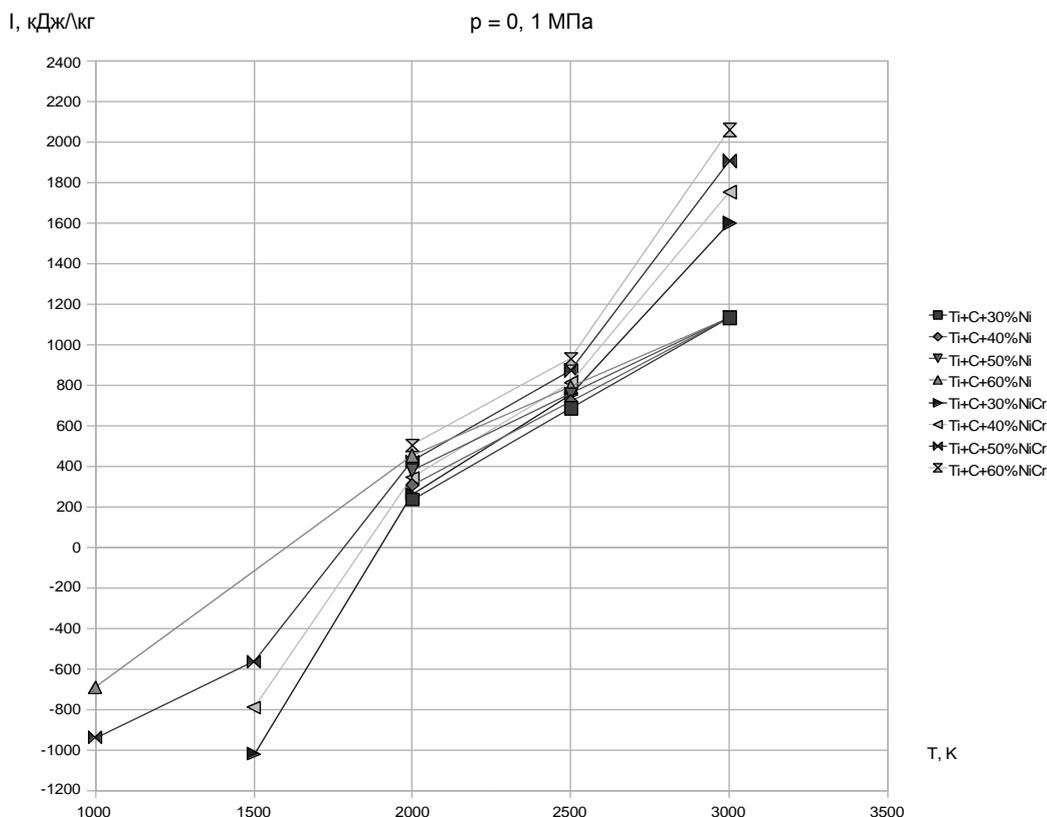


Рисунок 1 – Зависимость энтальпии образования от температуры в системе Ti+C+Ni (NiCr) при давлении 0,1 МПа

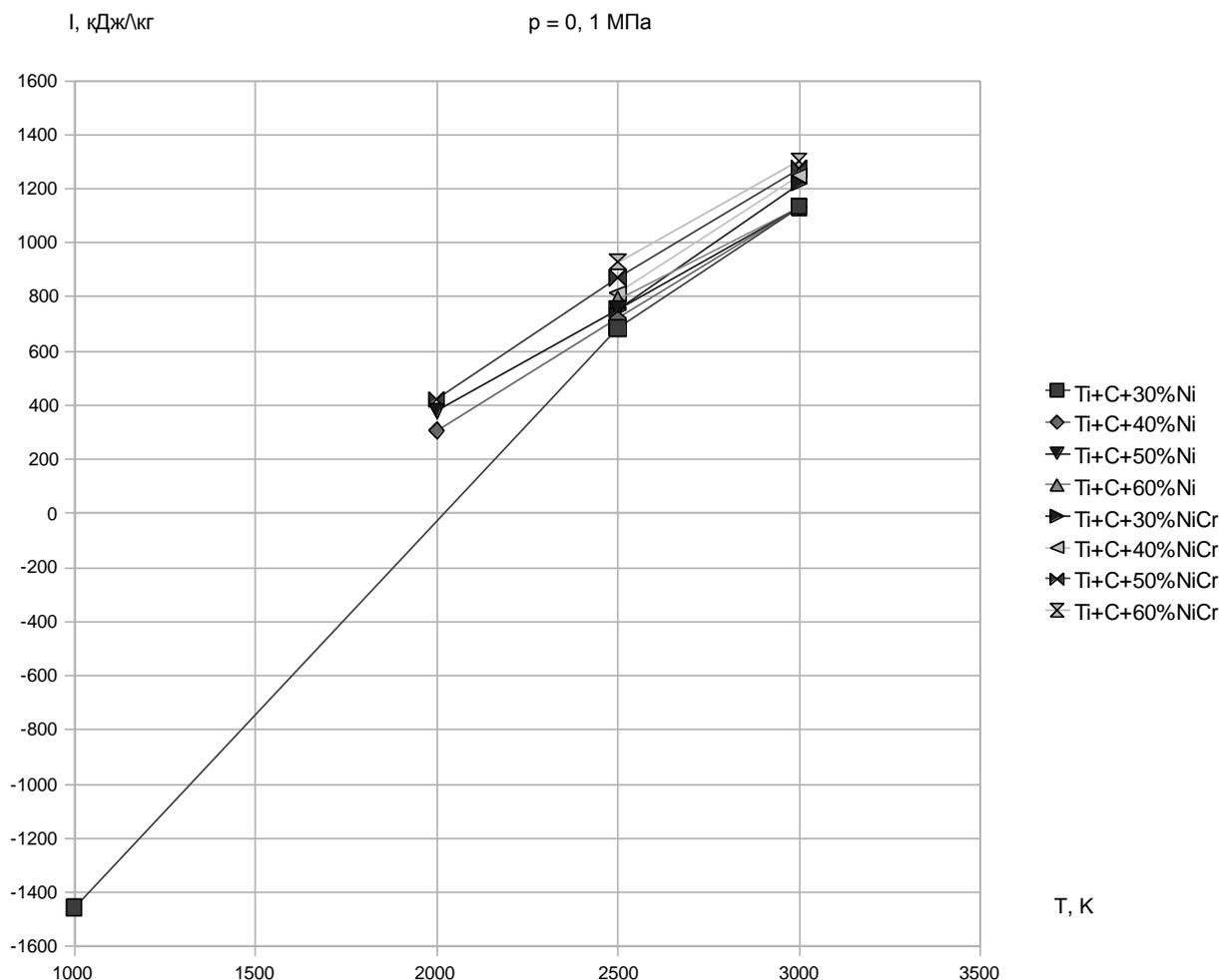


Рисунок 2 – Зависимость энтальпии образования от температуры в системе Ti+C+Ni (NiCr) при давлении 5,0 МПа

Синтез материалов системы W+C+Ni(NiCr) (рисунок 4) начинает протекать при температуре меньше 1000 К.

Для смеси W+C+Ni энтальпия образования зависит от температуры и процентного содержания Ni и не зависит от давления. Энтальпия образования равномерно увеличивается при повышении температуры (зависимость I от T - линейная) на интервале T от 1000 до 3000 К. При изменении %-ного содержания Ni с 30 % до 60 % энтальпия возрастает с 715,6 кДж/кг до 891,3 кДж/кг (при T=3000 К).

Для смеси W+C+NiCr, графики имеют аналогичный характер, и отличаются только тем, что синтез для смесей с более высокими концентрациями металла происходит при более высоких энтальпиях (графики сдвинуты

по оси I вверх). При изменении %-ного содержания NiCr с 30 % до 60 % энтальпия возрастает с 792,3 кДж/кг до 1044,9 кДж/кг при T=3000 К.

Синтез материалов системы W+Ti+2C+Ni (NiCr) (рисунки 5, 6, 7) начинает протекать при температуре меньше 1000 К. Для данных смесей не наблюдается зависимость энтальпии от давления, поэтому далее будут рассматриваться графики при P=0,1 МПа. Для смесей W+Ti+2C+Ni (NiCr) энтальпия образования зависит от температуры, соотношения WC и TiC, и процентного содержания Ni, NiCr.

Рассмотрим для начала смесь WC и TiC с соотношением компонентов 50 % на 50 % (рисунок 5).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
 ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

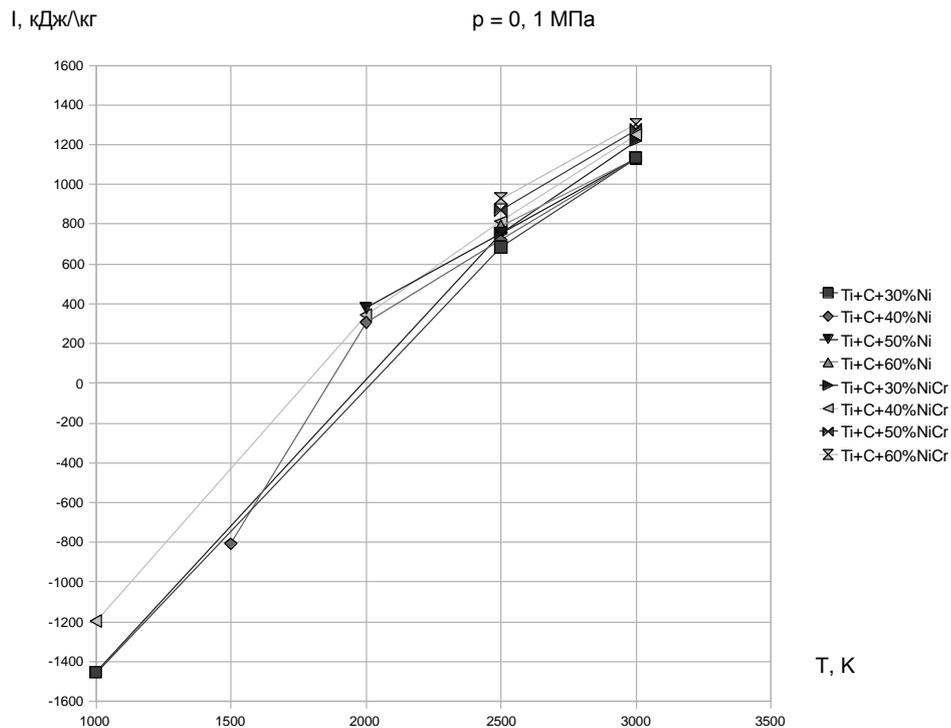


Рисунок 3 – Зависимость энтальпии образования от температуры в системе Ti+C+Ni (NiCr) при давлении 5,0 МПа

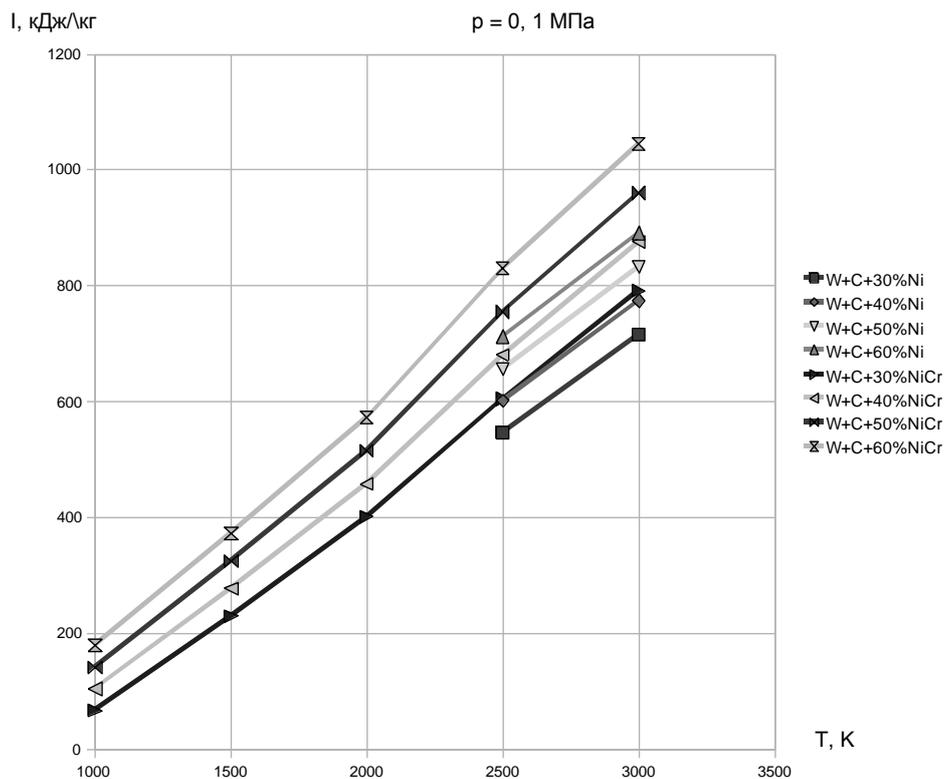


Рисунок 4 – Зависимость энтальпии образования от температуры в системе W+C+Ni (NiCr)

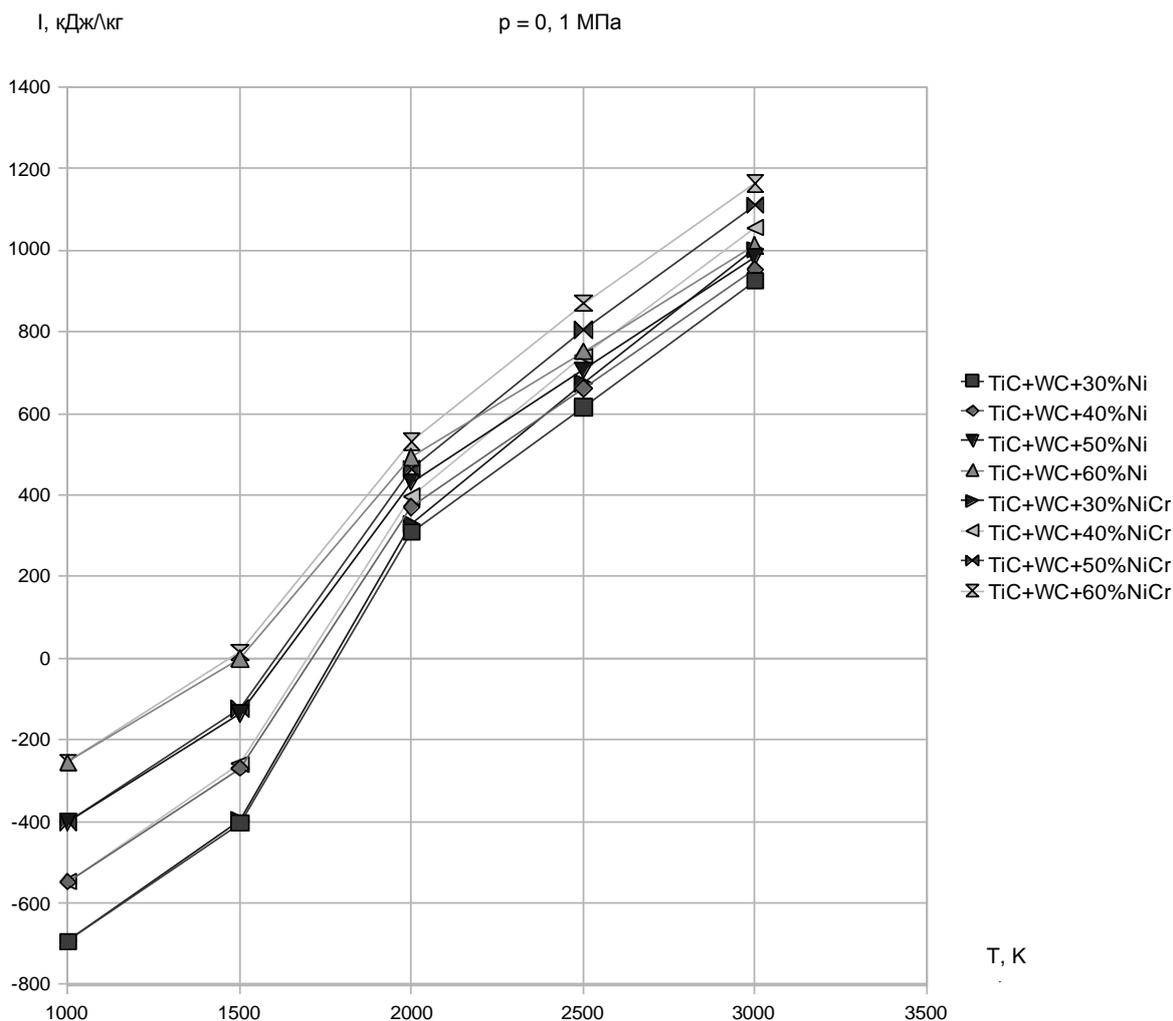


Рисунок 5 – Зависимость энтальпии образования от температуры в системе W+Ti+2C+Ni (NiCr) при различных давлениях и соотношении WC к TiC: 50 % на 50 %

Характер графиков для данных смесей практически одинаков, отличие заключается в том, что графики сдвигаются по оси I вверх с увеличением концентрации металла. В данном случае при изменении процентного содержания Ni с 30 % до 60 % энтальпия возрастает с 924,8 кДж/кг до 1010,9 кДж/кг. Аналогично, при изменении процентного содержания NiCr с 30 % до 60 % энтальпия возрастает с 1001,6 кДж/кг до 1164,5 кДж/кг.

Далее рассмотрим смеси с соотношением компонентов 30 % TiC на 70 % WC и 70 % TiC на 30 % WC (рисунок 6).

В данном случае зависимости I от T имеют различный характер в зависимости от соотношения WC и TiC, и процентного содержания Ni, NiCr.

При увеличении содержания WC и Ni, NiCr линии графика становятся более пологими и плавными, т.е. синтез идет медленнее.

При этом при температуре меньшей 2300 К значение энтальпии образования в таких смесях выше ($I \approx 623,9$ кДж/кг, при $T=2000$ К), чем для смесей с увеличенным содержанием TiC ($I \approx 607$ кДж/кг, при $T=2000$ К), при равном содержании металла (80 % Ni).

Но, начиная с $T \approx 2300$ К, графики для смесей с 70 % TiC и 30 % WC возрастают быстрее, и энтальпия образования у них ($I \approx 1092,2$ кДж/кг, при $T=3000$ К, при 80 % Ni) превышает энтальпию для смесей с 30 % TiC и 70 % WC ($I \approx 1044,4$ кДж/кг, при $T=3000$ К, при 80 % Ni).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Количество Ni влияет на наклон и характер графика – при увеличении содержания металла реакция идет медленнее. При увеличении содержания никеля до 80 % зависимость приобретает линейный вид на всем промежутке рассматриваемых температур (рисунок 6).

При замене Ni на NiCr вид зависимости сохраняется до $T=1500\text{K}$ (для 70 % и 80 % NiCr) и $T=2000\text{K}$ (для 20 % NiCr).

При дальнейшем увеличении температуры графики меняют поведение – энтальпия становится больше, причем для смеси с 20%NiCr значение I возрастает линейно, а для других значений графики резко возрастают (рисунок 7).

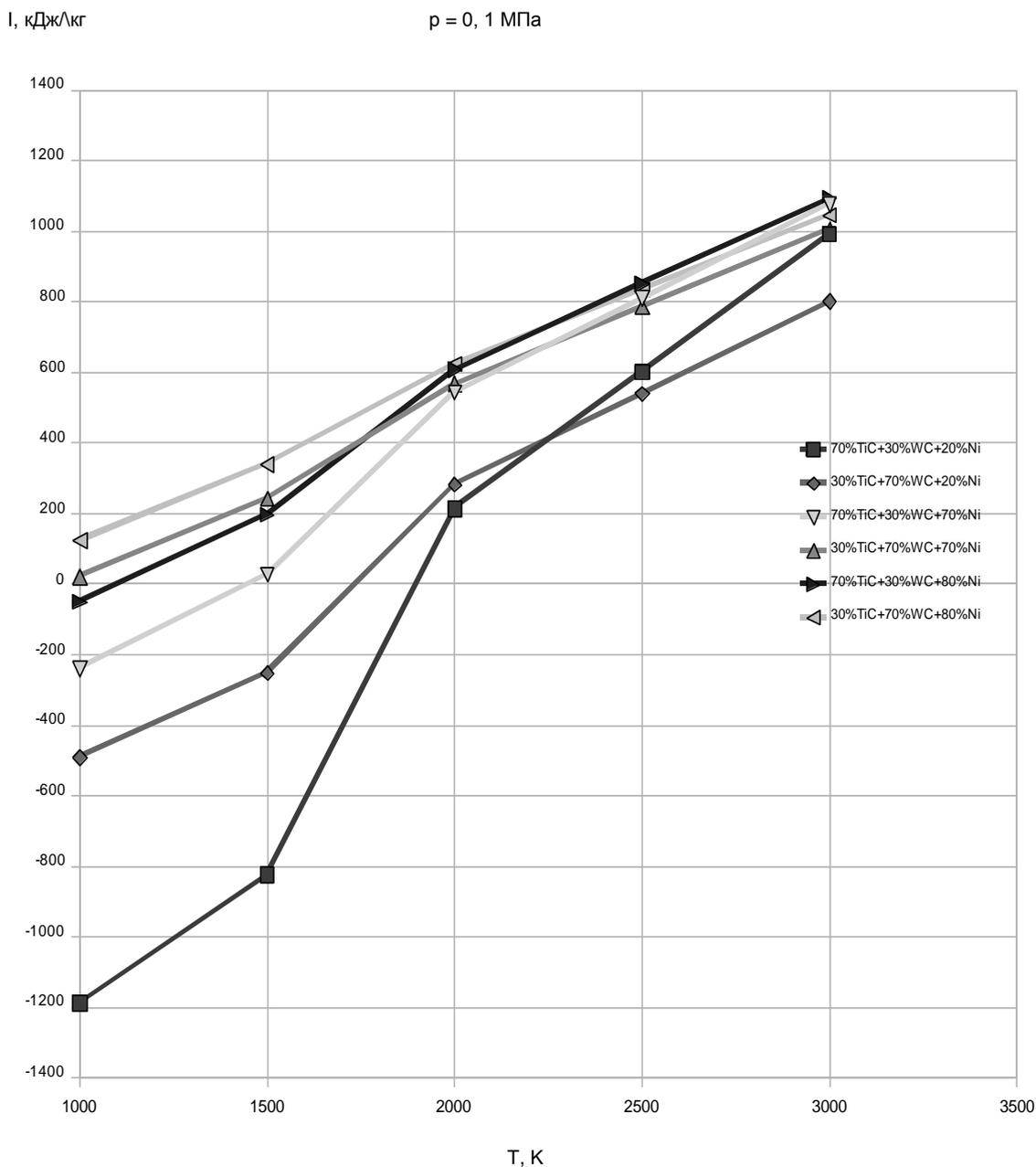


Рисунок 6 – Зависимость энтальпии образования от температуры в системе $W+Ti+2C+Ni$ при различных давлениях и соотношениях: 30 % WC на 70 % TiC и 70% WC на 30 % TiC

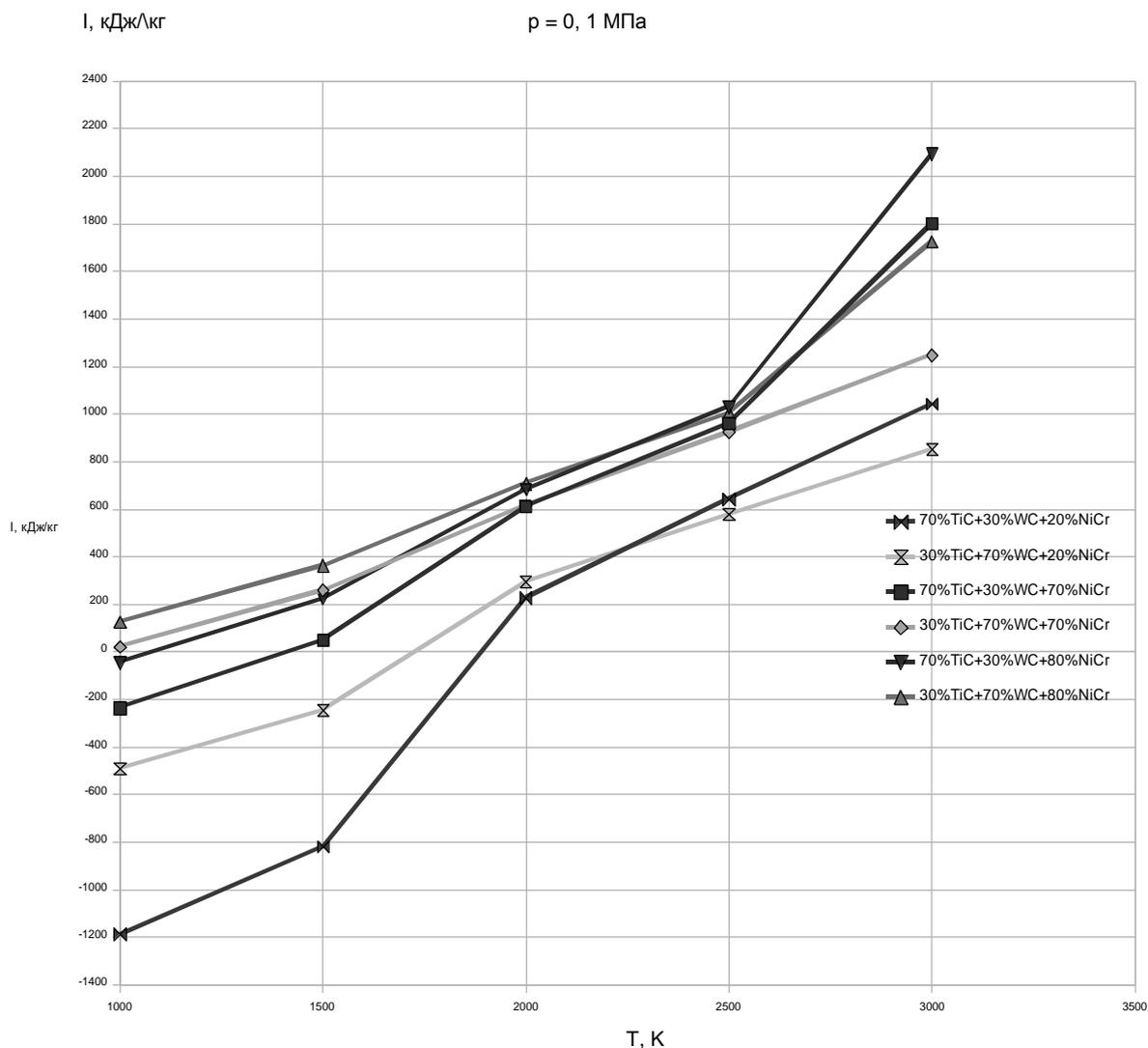


Рисунок 7 – Зависимость энтальпии образования от температуры в системе W+Ti+2C+NiCr при различных давлениях и соотношениях: 30 % WC на 70% TiC и 70 % WC на 30 % TiC

ВЫВОДЫ

1. Давление в диапазоне от 0,1-10 МПа не влияет на ход реакции синтеза в исследуемых системах.
2. Во всех случаях увеличение температуры приводит к увеличению энтальпии.
3. Увеличение количества WC дает более высокую энтальпию, чем увеличение количества TiC, до температуры $T \approx 2000$ К. При больших температурах энтальпия смеси с большим количеством TiC возрастает сильнее и становится больше энтальпии для смеси с преобладанием WC.
4. Увеличение содержания металла Ni, и особенно NiCr, резко увеличивает энтальпию

образования при больших температурах (2000-3000К). Добавление NiCr вместо Ni ведет к нарушению линейной зависимости на этом температурном интервале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винницкий, И. М. Тугоплавкие соединения (справочник) / И.М. Винницкий, Г.В. Самсонов. – М.: Metallurgy, 1976. – 560 с.
2. Алексеев, А.Г. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / А.Г. Алексеев, Г.А. Бовкун, А.С. Болгар. – М.: Metallurgy, 1986. – 928 с.