

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.,
Стадничук В.И., канд. техн. наук, доц.,
Бондаренко Н.И., аспирант,
Ильина И.А., аспирант,
Бондаренко Д.О., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПОРОШКА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В КОРУНДО-СИЛЛИМАНИТОВОЙ КЕРАМИКЕ

vbessmertnyi@mail.ru

В статье рассмотрено использование алюминиевых порошков в керамических массах. Изучена кинетика окисления алюминиевого порошка в неизотермических условиях.

Ключевые слова: корундо-силлиманитовая керамика, алюминиевый порошок, энергия активации, кинетика окисления.

Использование алюминиевых порошков в керамических массах положительно влияет на процессы реакционного спекания.

Формы на основе корундо-силлиманитовой керамики, используемые для получения ответственных металлических деталей для авиационной промышленности, работают в условиях вакуума и повышенных температур. Качество отливок во многом зависит от химической активности отдельных компонентов керамической формы. Добавка алюминиевого порошка в корундо-силлиманитовую форму не только интенсифицирует реакционное спекание, но и существенно снижает химическую активность керамической формы, а также повышает её прочностные характеристики.

Роль алюминиевых порошков в повышении качества корундо-силлиманитовой керамики до конца не выяснена.

Это связано с тем, что процессы окисления алюминиевого порошка протекают в неизотермических условиях и накладываются на процессы реакционного спекания, тепло- и массопереноса, диффузии и др.

Следует также отметить, что реакционное спекание протекает с образованием и участием оксида алюминия. В связи с этим кинетика окисления алюминиевого порошка является лимитирующей стадией.

Кинетические закономерности в условиях неизотермического нагрева, в частности каолинов, глин и оксидных материалов изучают с использованием дифференциально-термического анализа[1,2]. Данные кинетические процессы также изучают при разработке высокотемпературных плазменных технологий[3,4,5].

В реальных эксплуатационных условиях службы корундо-силлиманитовой керамики ис-

следовать кинетику окисления алюминиевого порошка не представляется возможным. В связи с этим нами изучена кинетика окисления алюминиевого порошка в неизотермических условиях.

Сложность проблемы также заключается в том, что на кинетику окисления существенное влияние оказывает не только форма исходных частиц (гранулы, пластины, иголки и т.д.), но относительное распределение самих частиц по размерам.

В качестве исходного материала использовали гранулированный порошок алюминия АСД-4 со средним размером частиц 16...20 мкм. Кинетику окисления алюминиевого порошка в неизотермических условиях исследовали на дериватографе «Паулик, Паулик и Эрдей» в интервале температур 600...1000°C со скоростями нагрева 2,5 град/мин (кривая 1) и 10 град/мин (кривая 2).

Исходными данными для расчёта энергии активации процесса служили экспериментально полученные зависимости прироста массы и скорости окисления алюминиевого порошка (рис. 1 и рис. 2).

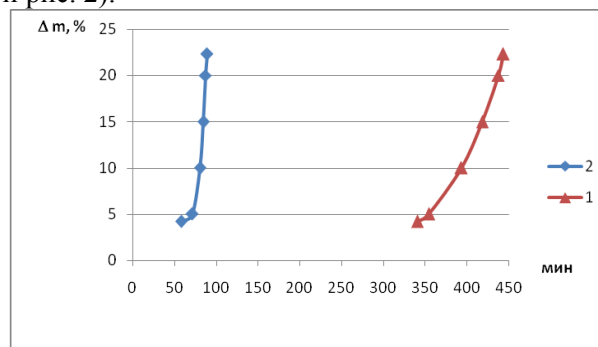


Рис. 1. Зависимость прироста массы окисляемого алюминиевого порошка от времени

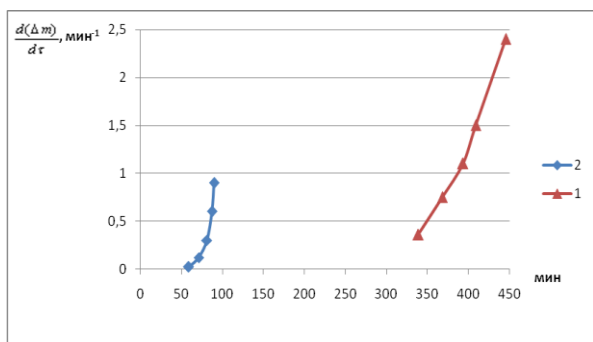


Рис. 2. Зависимость скорости окисления алюминиевого порошка от времени

Расчёт энергии активации производили по интегральной методике неизотермической методике [1]. Кинетику процессов изучают как в условиях изотермической выдержки, так и в неизотермических условиях. Изотермические методы включают стадию нагрева тела до постоянной температуры и тем самым вносят в эксперимент систематическую ошибку [2, 3]. В связи с этим неизотермические методы являются более совершенными и точными.

Интегральный метод неизотермической кинетики, в отличие от дифференциального, является более точным. Основным условием интегрального метода является то, что энергию активации процесса рассчитывают при линейно заданных режимах нагрева.

Рассмотрим особенности и логическое обоснование интегрального метода неизотермической кинетики.

Кинетику твердофазных реакций с участием жидкой и газообразной фазы, включая процессы окисления, дегидратации, спекания и др. описывают выражением:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot F(\alpha) \quad (1)$$

где $\frac{d\alpha}{d\tau}$ – скорость исследуемого процесса (α – степень превращения, усадка, плотность, пористость и т.д.); K_0 – предэкспоненциальный множитель (или количество элементарных актов в единицу времени), c^{-1} ; E – энергия активации процесса, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8, 314 кДж/моль; $F(\alpha)$ – модель процесса (например, уравнение формальной кинетики $(1-\alpha)^n$, где $n=0,125\dots 22,8$).

Решая выражение (1) относительно α , которая в нашем случае является степенью окисления алюминиевого порошка, получим:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_1} \frac{d\alpha}{F(\alpha)} = K_0 \cdot \int_{\tau_0}^{\tau_1} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot d\tau \quad (2)$$

В связи с тем, что интегральная методика неизотермической кинетики предусматривает

как минимум два линейно заданных режима нагрева, описываем температуру выражением:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_0 + q_1 \cdot \tau_i \\ T_2 &= T_0 + q_2 \cdot \tau_i \end{aligned} \quad (3)$$

где q_1 и q_2 – скорости подъёма температуры, равные соответственно:

$$q_1 = \frac{dT_1}{d\tau_1} \quad \text{и} \quad q_2 = \frac{dT_2}{d\tau_2} \quad (4)$$

В выражениях (4) параметр времени выразим:

$$d\tau_1 = \frac{dT_1}{q_1} \quad \text{и} \quad d\tau_2 = \frac{dT_2}{q_2} \quad (5)$$

Подставляя выражения (5) в выражение (2) для двух скоростей нагрева получим исходные расчётные уравнения:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_1} \frac{d\alpha}{F(\alpha)} = K_0 \cdot \frac{1}{q_1} \int_{T_0}^{T_1} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot dT \quad (6)$$

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_1} \frac{d\alpha}{F(\alpha)} = K_0 \cdot \frac{1}{q_2} \int_{T_0}^{T_2} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot dT \quad (7)$$

В уравнениях (6) и (7) неизвестными являются три величины: энергия активации E , модель процесса $F(\alpha)$ и предэкспоненциальный множитель K_0 .

Решая уравнения (6) и (7) относительно скоростей нагрева и взяв их соотношение (где механизм процесса $F(\alpha)$ и предэкспоненциальный множитель K_0 , имеющие одинаковые значения, сокращаются), получаем окончательный вид рабочего выражения для расчёта энергии активации:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\int_{T_0}^{T_1} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot dT}{\int_{T_0}^{T_2} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot dT} \quad (8)$$

Расчёты энергии активации процесса окисления алюминиевого порошка показали, что процесс можно условно разбить на две стадии. На первой стадии, где прирост массы окисленного порошка алюминия достигает 10 % (рис. 1), энергия активации составляет 216 кДж/моль. На второй стадии от 10 до 22 мас. % энергия активации процесса окисления алюминиевого порошка снижается до 188 кДж/моль.

Для определения механизма процесса были взяты и проверены на адекватность уравнения формальной кинетики и ряд диффузионных моделей (табл.1, рис. 3).

Таблица 1

Исследуемые модели процесса окисления алюминиевого порошка АСД-4

№ п/п	Модель процесса	Наименование модели	Выражение модели
1	Формальное уравнение кинетики		$\alpha = k \cdot \tau^n$
2	Диффузионная модель	по Яндеру	$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}) = k_{\text{Я}} \cdot \tau$
3	Диффузионная модель В→АВ	по Гистлингу и Броунштейну	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{\text{ГБ}} \cdot \tau$
4	Диффузионная модель В→АВ	по Картеру и Валенси	$\frac{Z}{Z-1} - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{[1 + \alpha \cdot (Z-1)]^{2/3}}{Z-1} = k_{\text{КВ}} \cdot \tau$
5	Диффузионная модель В→АВ	по Дюнвальду и Вагнеру	$\frac{6}{\pi^2 \cdot (1 - \alpha)} = k_{\text{ДВ}} \cdot \tau$
6	Диффузионная модель В→АВ	по Журавлеву-Лесохину-Темпельману	$\left[\left(\frac{1}{1 - \alpha} \right)^{1/3} - 1 \right]^2 = k_{\text{ЖЛТ}} \cdot \tau$
7	Диффузионная модель А→АВ	по Анти-Яндеру	$\left[(1 + \alpha)^{1/3} - 1 \right]^2 = k \cdot \tau$
8	Диффузионная модель А→АВ	по Анти-Гистлингу-Броунштейну	$1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = k \cdot \tau$
9	Диффузионная модель А→АВ	по Анти-Картеру-Валенси	$\frac{1}{Z} + \frac{2}{3}\alpha - \frac{(1 + \alpha \cdot Z)^{2/3}}{Z} = k \cdot \tau$

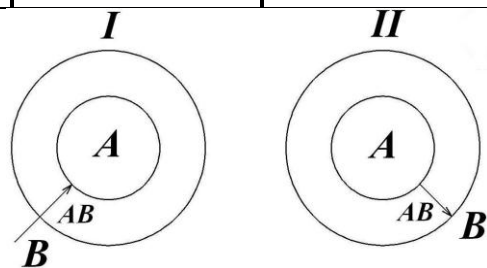


Рис. 3. Диффузионные модели:

I – В→АВ (по Яндеру); II – А→АВ (по Анти-Яндеру)

Модель процесса окисления алюминиевого порошка определяли эмпирически. Так, на пер-

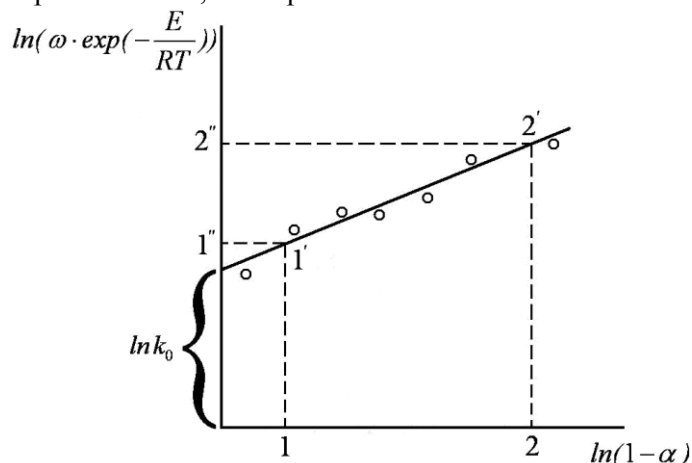


Рис. 4. График для проверки адекватности модели

вом этапе исследовали формальное уравнение кинетики $(1 - \alpha)^n$ или $(100 - \alpha)^n$, когда процесс исследовали в мас. %.

Для удобства расчёта введём обозначения:

$$\left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)_{1=\omega_1}; \left(\frac{d\alpha}{d\tau} \right)_{2=\omega_2} \quad (9)$$

Строили зависимость $\ln(\omega_1 \cdot \exp(-\frac{E}{RT}))$ от $\ln(100 - \alpha)$ (рис. 4).

процесса окисления алюминиевого порошка.

Получаем «туман» точек на данном графике, которые аппроксимируем прямой. На полученной прямой произвольно выбираем две точки 1' и 2' и, решая следующую систему уравнений, находим n :

$$\begin{cases} \ln(\omega_1 \cdot \exp(\frac{-E}{RT})) = \ln K_0 + n \cdot \ln(1 - \alpha_1) \\ \ln(\omega_2 \cdot \exp(\frac{-E}{RT})) = \ln K_0 + n \cdot \ln(1 - \alpha_2) \end{cases} \quad (10)$$

В нашем случае часть точек хорошо описывалось уравнением формальной кинетики для самого начального этапа окисления алюминиевого порошка с энергией активации 216 кДж/моль:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 5,09 \cdot 10^6 \cdot \exp(-216000/RT) \cdot (1-\alpha)^{1,67} \quad (11)$$

После разделения переменных и интегрирования уравнения (11), решаем уравнение отно-

$$\tau = \frac{(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^{1,92} - 12,52 \cdot (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^{0,92} - 71,97 \cdot (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^{0,08}}{6,23 \cdot 10^7 \cdot \exp(-188000/RT)} \quad (15)$$

Проведенные исследования окисления алюминиевого порошка показали, что при достижении 10 мас. % оксида алюминия энергия активации процесса составляет 216 кДж/моль, а сам процесс удовлетворительно описывается уравнением формальной кинетики.

При достижении 22 мас. % и более процесс окисления алюминиевого порошка удовлетворительно описывается уравнением трехмерной диффузии Яндера. Причём наблюдается снижение энергии активации процесса с 216 до 188 кДж/моль.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Евтушенко Е.И., Сыса О.К., Ляшенко О.В., Новосёлов А.Г. Комплексный анализ стандартных изменений гидротермально-стабилизированных каолинов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2012. №3. С. 150-154.
2. Нарцев В.М., Прохоренков Д.С., Осипенко Н.В., Зайцев С.В., Евтушенко Е.И. Исследование свойств ПЮХ-покрытий формируемых с использованием вакуум-плазменных технологий // Фундаментальные исследования. 2012. №11. С.1195-1200.
3. Saucedo E.M., Perera Y.M., Robles D., 2012. Plasma assisted novel production process of glass-ceramic spheres in the quaternary system CAO-

сительно τ :

$$\tau = \frac{(1 - \alpha)^{-0,67}}{3,41 \cdot 10^6 \cdot \exp(-216000/RT)} \quad (12)$$

Вторая часть кинетической кривой процесса окисления алюминиевого порошка удовлетворительно описывается уравнением трёхмерной диффузии Яндера:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 8,37 \cdot 10^5 \cdot \exp(\frac{-E}{RT}) \cdot (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^{1,08} \quad (13)$$

Разделяя переменные и интегрируя, получаем общий вид кинетического уравнения

$$\begin{aligned} 0,521 \cdot (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^{1,92} - 6,521 \cdot (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^{0,92} - \\ - 37,500 \cdot (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^{0,08} = \\ = 8,37 \cdot 10^5 \cdot \exp(\frac{-E}{RT}) \cdot \tau \end{aligned} \quad (14)$$

Решая относительно τ , получаем:

SIO₂-AL₂O₃-MGO Ceramics International. 4: 3161-3165.

4. Bolelli G., Lusvardi L., Manfredini T., Siliardi C., 2007. Devitrification behaviour of plasma-sprayed glass coatings. Journal of the European Ceramic Society, 2(3): 623- 628

5. Yao Y., Mofazzal Hossain M., Watanabe T., Tsujimura T., Funabiki F., Yano T., 2008. Effects of feed rate and particle size on the in-flight melting behavior of granulated powders in induction thermal plasmas. Thin Solid Films. 19: 6622-6627.

6. Бессмертный В.С., Бондаренко Н.И., Стадничук В.И., Вдовина С.Ю. Получение защитно-декоративных покрытий на изделиях из бетона методом плазменного напыления // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2011. №2. С. 121-123.

7. Бессмертный В.С. Научные основы формирования потребительских свойств изделий из керамики и стекла, обработанных факелом низкотемпературной плазмы: Автореф. дис. д-р техн. наук. Москва, 2004. 51с.

8. Немец И.И., Крохин В.П., Бессмертный В.С. Плазменная обработка стеновой керамики // Стекло и керамика, 1987, №6, с. 22 – 23.

9. Гропянов В.М., Аббакумов В.Т. Неизотермический метод исследований кинетики спекания материалов, контролируемой двумя механизмами // Порошковая металлургия. 1976. №7.С. 36 – 41.