

ций, и в частности (1) и (2), вычисленные с использованием данных [11—13], меньше нуля, что свидетельствует об их термодинамической возможности.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что механизм процесса восстановления полуторной окиси железа алюминием, определяющий горение, является стадийным. Образование одних и тех же конечных продуктов реакции, наблюдаемых в электронном микроскопе и при горении в реальных условиях, свидетельствует о принципиальной возможности моделирования химических реакций в волне горения. Дальнейшее совершенствование методики, в частности использование пленок из наиболее тугоплавких компонентов реакционной смеси, позволит более корректно моделировать химические процессы, протекающие при горении конденсированных систем.

*Поступила в редакцию
19/VI 1978*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
2. А. С. Дубровин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
3. А. Г. Мержанов. Теория безгазового горения. Препринт. Черногловка, 1973.
4. П. Хирш, А. Хови и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., «Мир», 1968.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4, 24.
6. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М., «Наука», 1972.
7. Р. Хайденрайх. Основы просвечивающей электронной микроскопии. М., «Мир», 1966.
8. X-ray powder file, ASTM, Philadelphia, 1972.
9. Окисление металлов. Под ред. Ж. Бенара. Т. II. М., «Металлургия», 1968.
10. Е. К. Казенас, Д. М. Чижиков, Ю. Б. Цветков.— В сб.: Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. М., «Наука», 1972.
11. В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1975.
12. В. А. Левицкий, С. Г. Попов и др.— В сб.: Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. М., «Наука», 1972.
13. И. А. Новохатский, Л. М. Ленев. Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, 6, 47.

О СТАДИЙНОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ ДВУОКИСИ СВИНЦА С ДВУОКИСЬЮ ВОЛЬФРАМА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

В. В. Александров, В. И. Смирнов, В. В. Болдырев

(Новосибирск)

В [1, 2] показана возможность проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в смесях окислов. В теоретическом плане данные системы интересны в том отношении, что в них на промежуточных стадиях весьма вероятно участие веществ в газообразном состоянии, в то время как исходные окислы и конечные продукты — твердые или жидкие. Поскольку при давлениях, близких к атмосферному, образующиеся газы имеют значительно больший удельный объем по сравнению с конденсированными веществами, следует ожи-

дать, что фронт превращения в таких системах будет существенно шире, чем в безгазовых. Это обстоятельство облегчает изучение процессов в волне горения.

В литературе практически отсутствуют сведения о механизме реакций между окислами в режиме самораспространения. В настоящей работе на примере системы $PbO_2 + WO_2$, которую можно рассматривать как модельную для данной группы, предпринята попытка восполнить этот пробел и, в частности, получить первые сведения о макростадиях, из которых складывается процесс взаимодействия окислов в волне горения.

Эксперимент

Опыты по сжиганию проводились в воздухе на цилиндрических образцах высотой 8—25 мм с относительной плотностью $\sim 0,5$, небронированных, либо плотно вставленных в кварцевые трубки (в случае расплавляющихся составов). Скорость горения определялась фоторегистратором, а также секундомером по времени прохождения фронтом участков заданной длины.

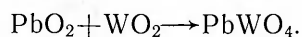
Для получения профилей температур в волне горения в образцы запрессовывались вольфрам-рениевые микротермопары ВР-5/ВР-20, сваренные из проволоки диаметром 30 мкм. Способ запрессовки показан схематически на рис. 1. Термо-ЭДС записывалась на осциллографе Н-115. Для составов, расплавляющихся в ходе горения, измерены лишь максимальные температуры с помощью термопар, помещенных в кварцевые капилляры с наружным диаметром $\sim 0,5$ мм. Последняя мера вызвана тем, что показания незащищенных термопар представляли собой хаотические колебания большой амплитуды, являющиеся, по-видимому, следствием химического воздействия расплава на материал термопары.

Рентгенограммы сняты на дифрактометре ДРОН-0,5, термограммы — на венгерском дериватографе фирмы МОМ (модель ОД-102). Проводились также микроскопические и визуальные наблюдения.

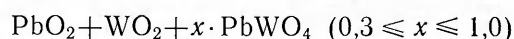
В экспериментах использовались вещества: PbO_2 — с содержанием основного продукта 98,55%, и средним диаметром частиц $\bar{d} \approx 0,13$ мкм; WO_2 — соответственно 99,70% и $\bar{d} \approx 0,15$ мкм; $PbWO_4$ готовили сжиганием стехиометрической смеси $PbO_2 + WO_2$. Полученный продукт размалывался, после рассеивания отбиралась фракция $d < 50$ мкм.

Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа (сопоставленным с [4]) основным продуктом, образующимся в результате прохождения фронта горения в смесях двуокиси свинца с двуокисью вольфрама, является вольфрамат:



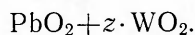
Опыты по сжиганию показали, что скорость горения смесей



не зависит от диаметра при $d \geq 8$ мм например, в интервале $8 \leq d_0 \leq 25$ мм: при $x=0,3$ и $0,6$ $u=2,15 \pm 0,05$ мм/с и $1,05 \pm 0,05$ мм/с соответственно. После сжигания образцов зарегистрированы небольшие потери веса (от 0,1 до 0,5%), которые уменьшаются с ростом d_0 . Все дальнейшие опыты проводились на образцах с $d_0=13$ мм.

Характерно, что смеси, забалластированные конечным продуктом, горят в автоколебательном режиме. Амплитуда колебаний возрастает, а частота падает при увеличении степени разбавления x . Уменьшаются также средняя скорость горения, максимальная (измеренная) и адиабатическая (расчетная) температуры, как это можно видеть на рис. 2. Разница между последними двумя температурами достигает 150—450°C. Это очень важный факт, поскольку довольно часто расчетную адиабатическую температуру используют для вычисления кинетических параметров реакции в волне горения.

На рис. 3 приведен профиль температуры в волне горения, построенный по результатам большого числа опытов. Особенность его состоит в наличии ступенек, которые воспроизводятся практически при одних и тех же температурах, как в случае смесей с разбавлением ($0,3 \leq x \leq 0,6$), так и нестехиометрических, вида



Очевидно, что из числа возможных причин образования ступенек можно исключить автоколебания при горении и гетерогенность системы. Для выяснения того, с какими процессами или явлениями связаны эти повторяющиеся от опыта к опыту «аномалии» в профилях температуры, проведено термографическое изучение окислов по отдельности и затем в смесях.

При медленном нагревании PbO_2 теряет кислород в четырех последовательных температурных интервалах. С повышением скорости нагрева наблюдается тенденция к сокращению числа стадий. Например, при доведении скорости нагрева до сотен и тысяч градусов в секунду (такие и более высокие значения характерны для процессов горения) масс-спектрометрически зарегистрировано выделение кислорода из PbO_2

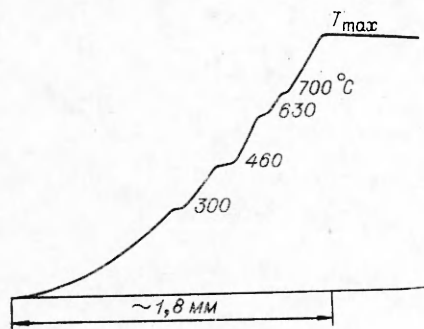


Рис. 3. Усредненный профиль температур в волне горения.

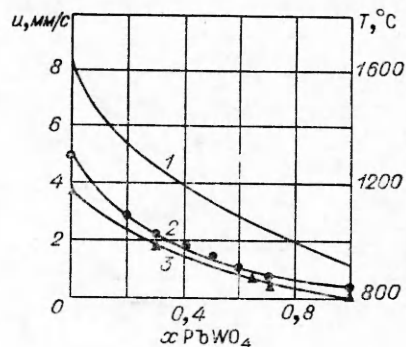


Рис. 2. Влияние степени разбавления x на адиабатическую температуру (1), скорость горения (2) и максимальную (измеренную) температуру (3) в волне горения.

всего в двух температурных интервалах, которые несколько смещены в область более высоких температур по сравнению с интервалами при низких скоростях нагрева [5, 6].

На рис. 4 представлена термограмма окисления WO_2 при нагреве на воздухе. Реакция становится заметной в районе 300°C, т. е. в той же температурной области, где начинает терять кислород PbO_2 .

На термограммах, полученных при нагреве стехиометрической смеси $\text{PbO}_2 + \text{WO}_2$ в аргоне (рис. 5), отчетливо регистрируются четыре экзотер-

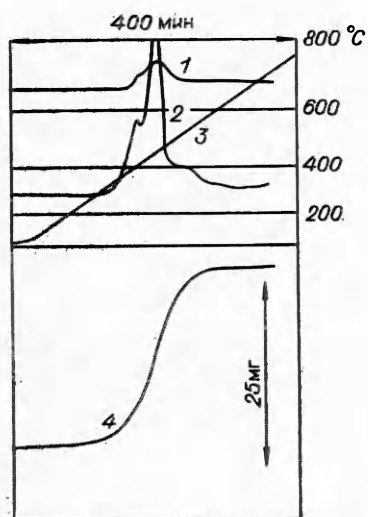


Рис. 4. Термоаналитические кривые для WO_2 при нагревании на воздухе.

1 — ДТГ (дифференциальная термогравиметрическая кривая); 2 — ДТА (кривая дифференциального термического анализа); 3 — температура T ; 4 — ТГ (кривая изменения веса или термогравиметрическая кривая).

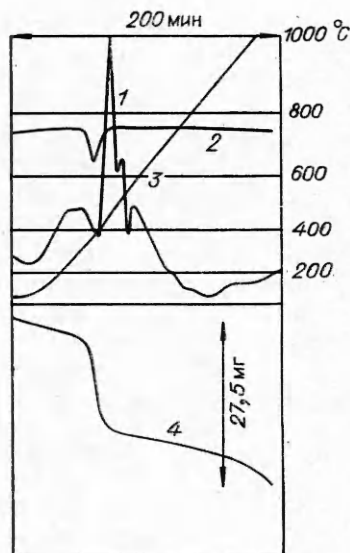


Рис. 5. Термоаналитические кривые для смеси $PbO_2 + WO_2$ в аргоне.

1 — ДТА; 2 — ДТГ; 3 — T ; 4 — ТГ.

мических пика. Из них последние три хорошо коррелируют с пиками на термограммах процесса окисления WO_2 (см. рис. 4). Небольшие потери веса и эндотермический эффект в интервале температур $\sim 330\text{--}400^\circ\text{C}$ естественно связать с интенсивным разложением PbO_2 и с «утечкой» кислорода. В полном соответствии с таким объяснением увеличение навески и снижение скорости нагрева приводят к уменьшению убыли веса в расчете на грамм смеси. Тот факт, что первый экзотермический пик начинается ранее 300°C , свидетельствует о химическом взаимодействии между окислами в твердом состоянии еще до начала разложения менее стойкой двуокиси свинца.

На основании полученных данных можно предложить следующую последовательность стадий взаимодействия PbO_2 с WO_2 в волне горения.

1. Стадийное разложение PbO_2 до PbO и O_2 ($Q = -57,8$ кДж/моль).

2. Гетерогенное взаимодействие выделяющегося кислорода с двуокисью вольфрама с образованием слоя WO_3 на поверхности зерен WO_2 . Эта стадия может быть разбита на следующие подстадии: а) диффузия выделившегося кислорода к поверхности зерен WO_2 ; б) диффузия реакционных частиц через слой¹ WO_3 ; в) химическое взаимодействие кислорода с WO_2 ($Q = 270,3$ кДж/моль).

3. Перенос PbO на поверхность зерен окислов вольфрама по механизму поверхностной диффузии, а также через газовую фазу.

4. Взаимодействие PbO с окислами вольфрама и плавление эвтектики.

5. Образование конечного продукта в расплаве эвтектики ($Q = -60,1$ кДж/моль).

В пользу предложенной схемы говорят и следующие дополнительные данные.

¹ Эта стадия отсутствует в начальном периоде, когда сплошной слой WO_3 еще не образовался.

Таблица 1

Вещество	Температура, К		Литература
	плавления	кипения	
Pb	600,6	2018	[8]
PbO	1159	—	[9]
W	3660,0	5640	[8]
WO ₂ *	1843	—	[9]
WO ₃	1743	—	[9]

* В интервале температур 1130—1380°C WO₂ диспропорционирует на металлический вольфрам и газообразные оксиды вольфрама [7].

1) Поскольку конечным продуктом является соединение PbWO₄, то обязательно должна быть стадия переноса металла (Pb или W). Наиболее вероятно, что транспорт осуществляется свинецсодержащими частицами (стадия 3). Это следует из сопоставления температур плавления (табл. 1, где для элементов приведены также температуры кипения) и данных по упругости паров для простых окислов и металлов (упругость пара над PbO заметно выше) [7].

2) Согласно [10] в системе PbO+WO₃ имеется низкоплавкая эвтектика состава 85% PbO+15% WO₃ с температурой плавления 720°C. С целью проверки возможности плавления ее в смесях двуокиси свинца с двуокисью вольфрама проведен нагрев до 720°C в атмосфере аргона таблеток с чередующимися слоями PbO₂ и WO₂. В результате состав изменился (PbO и WO₃ соответственно), что четко фиксируется по изменению цвета. В местах контакта слоев обнаружены следы локального оплавления (см. рис. 6).

С целью определения ведущей зоны измерялись скорости горения нестехиометрических составов. Из табл. 2 видно, что избыток двуокиси вольфрама (в определенных пределах) не уменьшает скорости горения, несмотря на понижение максимальной температуры в волне горения. Этот факт позволяет заключить, что ведущей является зона, где протекает наиболее экзотермическая стадия 2, скорость которой сильно зависит от удельной реакционной поверхности частиц WO₂ и толщины слоя WO₃. Температура в этой зоне существенно ниже максимальной (!). С увеличением содержания WO₂ возрастает поверхность, на которой идет эта реакция, и соответственно уменьшается толщина слоя WO₃. О способности стадии 2 быть ведущей говорят также наблюдения за горением таблеток из WO₂ на воздухе. Горение распространяется с очень малой скоростью. После его завершения вместо компактной коричневой таблетки образуется горка рыхлого светло-зеленого окисла WO₃.

Вопрос о лимитирующей стадии ведущей реакции за недостатком сведений в настоящее время не может быть решен однозначно. Лимитировать может как диффузия реакционных частиц через слой WO₃, так и сам химический акт на какой-либо из поверхностей этого слоя.

В заключение отметим, что, как и ожидалось, фронт превращения в изученных смесях окислов, согласно термопарным измерениям, имеет значительную ширину. Например, для смеси, горящей с линейной скоростью $u=2,8$ мм/с, толщина l_{ϕ} , на которой температура изменяется от начальной до максимальной, составляет $\sim 1,6$ мм, для другой смеси, скорость горения которой $u \approx 1,0$ мм/с, $l_{\phi} \approx 2,0$ мм.

Слабая зависимость l_{ϕ} от скорости горения — результат неожиданный, так как широко используемая в теории горения в качестве характеристического размера толщина михель-

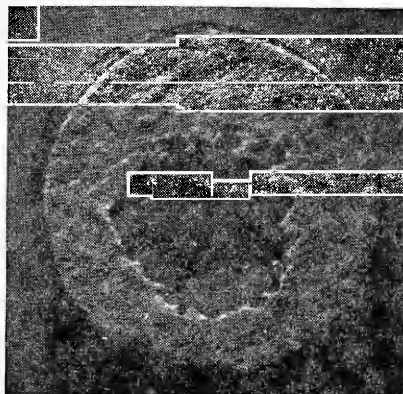


Рис. 6. Фотография следов сплавления (в центре) на границе контакта таблеток PbO₂ и WO₃ после нагревания до температуры 720°C.

Таблица 2

Z	Скорость горения образцов $PbO_2+Z \cdot WO_3$, мм/с		Z	Скорость горения образцов $PbO_2+Z \cdot WO_3$, мм/с	
	в кварцевых трубках	небронированных		в кварцевых трубках	небронированных
0,5	0,5	1,5	1,5	4,9	6,2
0,7	1,5	—	1,6	4,5	—
1,0	5,0	—	1,7	4,0	—
1,1	4,8	—	2,0	2,6	4,5
1,2	5,0	—	2,5	—	2,2
1,3	4,5	—	3,0	—	1,0
1,4	5,0	—			

соновского профиля температуры² l_M — обратно пропорциональна скорости горения: $l_M = a/u$. Оценки по этой формуле для указанных выше значений u в предположении, что значения коэффициента температуропроводности a лежат в интервале 10^{-2} — 10^{-3} см²/с, характерном для сыпучих дисперсных материалов [11], дают значения $l_M = 0,36$ — $0,036$, и $1,0$ — $0,1$ мм соответственно, которые существенно меньше экспериментальных значений l_Φ .

Поступила в редакцию
9/III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Новиков, В. В. Александров и др. V Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тез. докл. М., «Наука», 1976.
2. В. В. Болдырев, В. В. Александров и др. Докл. АН СССР, 1977, **233**, 395.
3. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
4. Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File 1972, Pennsylvania, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1972.
5. V. V. Aleksandrov, V. V. Boldyrev, V. G. Morozov. Proceedings of the First European Symposium on Thermal Analysis London — New-York — Rheine, Heyden, 1976, p. 301.
6. V. V. Aleksandrov, V. V. Boldyrev a. o. J. of Thermal Analysis, 1978, **13**, 2, 205.
7. Е. К. Казенас, Д. М. Чижиков. Давление и состав паров над окислами химических элементов. М., «Наука», 1976.
8. Свойства элементов. Справочник. Под ред. Г. В. Самсонова. М., «Металлургия», 1976.
9. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г. В. Самсонова и др. М., «Металлургия», 1969.
10. Н. А. Горопов и др. Диаграммы состояния силикатных систем. М., «Наука», 1970.
11. А. Ф. Чудновский. Теплофизические свойства дисперсных систем. М., Физматгиз, 1962.

² Фактически l_M — характерная толщина зоны прогрева, где еще можно не принимать во внимание тепловые эффекты реакции.