

УДК 546

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМАХ ТЕРМИТНОГО ТИПА С ДВУМЯ АКТИВНЫМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ

В. И. Юхвид, П. А. Милосердов, Н. В. Сачкова, В. А. Горшков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черногловка
yukh@ism.ac.ru

Изучены закономерности горения и химического превращения смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$. По результатам термодинамических расчетов и экспериментально установлено, что соотношение Al и Zr влияет на феноменологию и закономерности горения и на формирование состава литых продуктов горения. Определены границы получения оксидных материалов (Al_2O_3 , ZrO_2). Предложена качественная модель процесса горения термитных систем с двумя параллельными реакциями.

Ключевые слова: горение, СВС, автоволновой синтез, параллельные реакции, термитные смеси, тугоплавкие оксиды.

DOI 10.15372/FGV20150406

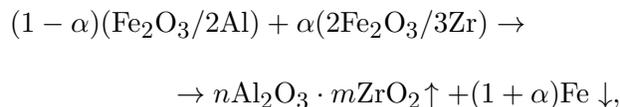
ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (автоволновой синтез) является одним из наиболее эффективных способов получения тугоплавких неорганических материалов [1, 2]. Ранее этот подход был использован для синтеза литых оксидных и оксинитридных композиций, таких как $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ и др. Температура плавления оксидных и оксинитридных материалов превышает 2000 К, поэтому для синтеза выбраны высокоэкзотермические смеси термитного типа, температура горения которых может достигать 3500 К. Исследования показали, что химическое превращение исходной смеси протекает в волне горения, а формирование фазового состава и структуры конечных продуктов — после окончания горения, в постпроцессах [3–8].

В настоящей работе экспериментально и методами термодинамики изучалось горение модельной системы с двумя активными восстановителями ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$) и механизм формирования состава продуктов горения; определены условия получения литых оксидных композиций с произвольным соотношением Al_2O_3 и ZrO_2 , которые имеют перспективу применения в производстве режущей керамики.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Для термодинамических расчетов и экспериментов использовали следующую химическую схему:



где $0 < \alpha < 1$ — массовая доля исходных компонентов.

Из результатов термодинамических расчетов температуры и состава продуктов горения, проведенных по программе «Термо» [9, 10], следует, что вариация соотношения Al и Zr в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$ слабо изменяет адиабатическую температуру горения, которая составляет $3400 \div 3460$ К (рис. 1). Оксидная фаза продуктов горения представлена высокотемпературным расплавом $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ с примесью FeO. Массовое содержание FeO варьирует в диапазоне $1 \div 3$ %, а соотношение Al_2O_3 и ZrO_2 определяется соотношением Al и Zr в исходной смеси. Металлическая фаза конечных продуктов содержит восстановленное железо и примесь алюминия ($1 \div 2$ %).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для экспериментов использовали порошки Fe_2O_3 марки «ч», Al марки АСД-1 с размером частиц ≈ 20 мкм, Zr марки ПЦрК1 с размером частиц ≈ 200 мкм. Смеси помещали в

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект ПРАН № 26).

© Юхвид В. И., Милосердов П. А., Сачкова Н. В., Горшков В. А., 2015.

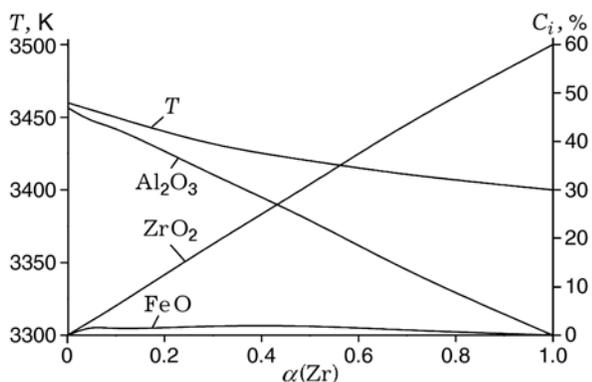


Рис. 1. Влияние соотношения Al и Zr в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$ на расчетную температуру горения и равновесный состав продуктов химического превращения

кварцевые стаканчики диаметром $15 \div 16$ мм и уплотняли вручную. Масса смеси во всех экспериментах составляла 15 г. Смеси сжигали при давлении технического азота 5 МПа в лабораторном реакторе, оборудованном прозрачными окнами. В основной серии экспериментов варьировали соотношение Al/Zr в исходной системе, состоящей из двух составов: $(1 - \alpha)(\text{Fe}_2\text{O}_3/2\text{Al}) + \alpha(2\text{Fe}_2\text{O}_3/3\text{Zr})$.

В экспериментах изучали влияние соотношения Al и Zr на закономерности горения, формирование химического состава продуктов горения и гравитационную сепарацию оксидного и металлического расплавов продуктов горения.

Видеосъемка и визуальное наблюдение показали, что после воспламенения формируется фронт горения, который перемещается по смеси. Горение под давлением газа сопровождается слабым диспергированием. Смеси сохраняют способность к горению во всем интервале соотношений Al и Zr. В интервале $0 < \alpha < 0.7$ продукты горения имеют литой вид и легко разделяются на два слоя, верхний оксидный и нижний металлический (рис. 2). В экспериментах определяли среднюю линейную скорость горения (u), относительную массу оксидной фазы (η_1), относительную массу «диспергата» (η_2). Параметры рассчитывали по формулам $u = h/t_b$, $\eta_1 = (m/M_0) \cdot 100\%$, $\eta_2 = (\Delta M/M_0) \cdot 100\%$, где h — высота слоя исходной смеси в стаканчике, t_b — время горения смеси, m — масса оксидного продукта, M_0 — исходная масса смеси, ΔM — потеря массы при горении (масса «диспергата»).

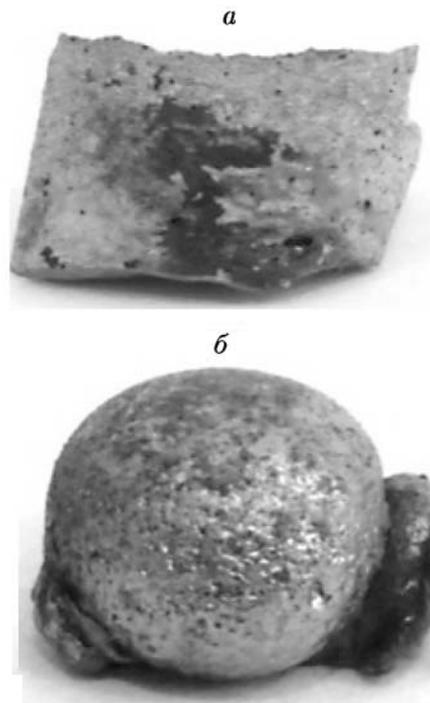


Рис. 2. Вид литых конечных продуктов горения:

a — оксидная фаза, *b* — металлическая фаза

Микроструктуру и интегральный химический состав оксидного и металлического продуктов определяли с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Zeiss Ultra Plus. По данным элементного анализа рассчитывали фазовый состав.

Результаты исследований приведены на рис. 3–5. Из них следует, что изменение соот-

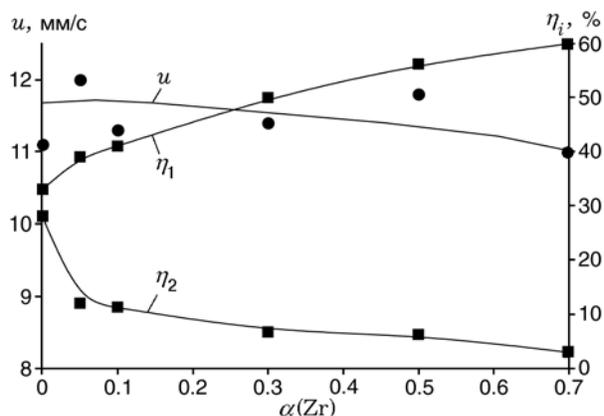


Рис. 3. Влияние соотношения Al и Zr в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$ на скорость горения, выход оксидной фазы и потерю массы при горении

ношения Al и Zr в исходной смеси слабо влияет на скорость горения. С ростом содержания циркония в исходной смеси выход оксидной фазы возрастает, а относительная масса «диспергата» быстро уменьшается примерно от 30 до 3 % (см. рис. 3).

По данным рентгеноспектрального анализа оксидной и металлической фаз, в процессе автоволнового химического превращения и

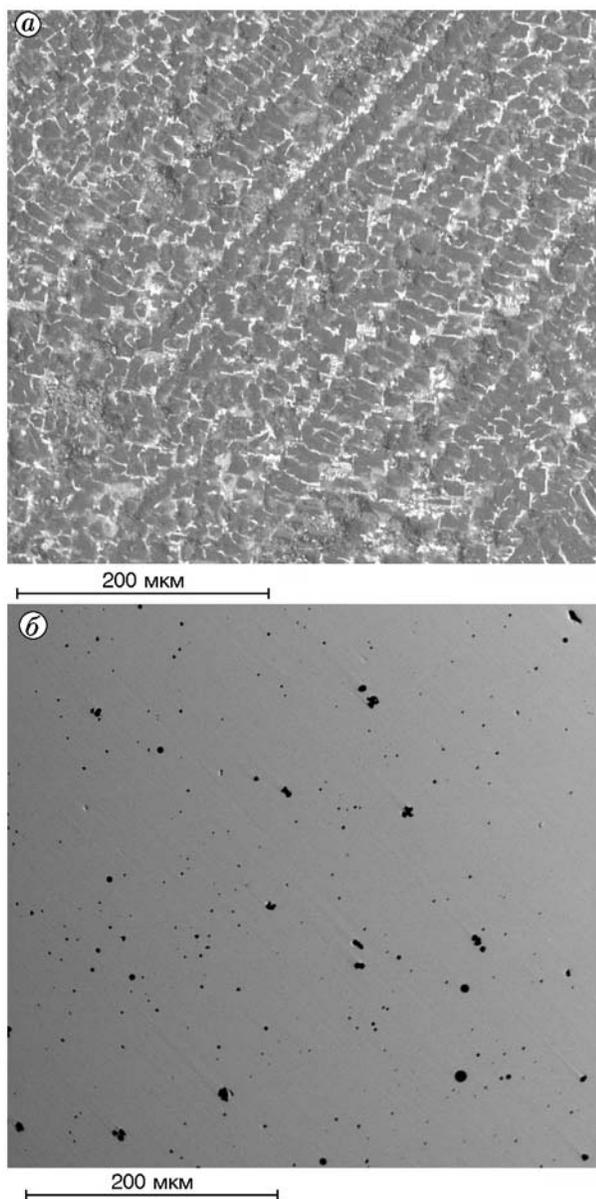


Рис. 4. Микроструктура и интегральный состав оксидного (а, Al — 45.1 %, Zr — 7.3, Fe — 3.5, O — 44.1 %) и металлического (б, Al — 1.5 %, Zr — 0, Fe — 98.5 %, O — 0) слоев (исходная смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$, $\alpha(\text{Zr}) = 0.05$)

последующей гравитационной сепарации фаз происходит распределение элементов, из которых сформированы продукты горения, между оксидной и металлической фазами (рис. 4). Так, Al, Zr и O, а также небольшое количество оксида железа входят в состав оксидного слоя. Железо присутствует, главным образом, в металлической фазе, в которой также может быть примесь алюминия.

Влияние соотношения Al и Zr на фазовый состав оксидного и металлического слоев иллюстрирует рис. 5. Из результатов следует, что автоволновой синтез позволяет получать композиционный оксидный материал с широким диапазоном соотношений Al_2O_3 и ZrO_2 в нем.

Из сопоставления результатов термодинамических расчетов (см. рис. 1) и экспериментов (см. рис. 5) видно, что они удовлетворительно согласуются между собой.

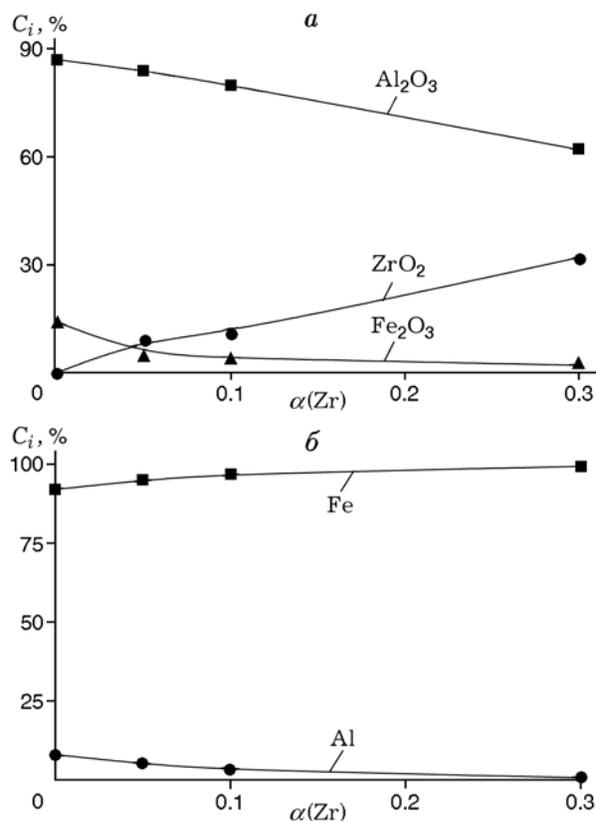


Рис. 5. Влияние соотношения Al и Zr в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$ на химический состав оксидной (а) и металлической (б) фаз

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что после воспламенения смеси формируется фронт горения, который перемещается по смеси с постоянной скоростью. Во фронте горения происходит химическое превращение смеси исходных компонентов $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$ в высокотемпературный двухфазный расплав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ и Fe . Горение сопровождается слабым диспергированием расплава продуктов горения, вызванным образованием и удалением из расплава паров алюминия. Под действием гравитации расплавы оксидной и металлической фаз, имеющие различную плотность, разделяются на два слоя. В процессе охлаждения идет формирование структуры и фазового состава оксидного и металлического продуктов.

КАЧЕСТВЕННАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

На основе анализа полученных результатов и представлений, разработанных в теории горения [11–14], предлагается следующая качественная модель стационарного горения смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$:

— в зоне прогрева происходит разогрев смеси и последующее плавление оксида железа ($T_m = 1810 \text{ K}$), после чего формируется среда из расплава оксида железа, в которой распределены частицы Al и Zr . Следует отметить, что после плавления при температуре 930 K алюминий локализован в оболочке из оксидной пленки;

— граница зон прогрева и химического превращения определяется температурой воспламенения частиц Al и Zr ;

— после воспламенения частиц протекают две параллельные реакции:

- 1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2 \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$,
- 2) $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} \rightarrow 4 \text{Fe} + 3 \text{ZrO}_2$.

Оксидные пленки на поверхности частиц Al и Zr препятствуют их взаимодействию с оксидом железа, поэтому частицы воспламеняются после плавления пленок ($T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2300 \text{ K}$ и ($T_m(\text{ZrO}_2) = 2930 \text{ K}$). Характерное время прогрева сферических частиц можно оценить по формуле $t \approx d^2/a$, где d — диаметр частиц, a — коэффициент температуропроводности. Для алюминия $a = 1 \text{ см}^2/\text{с}$,

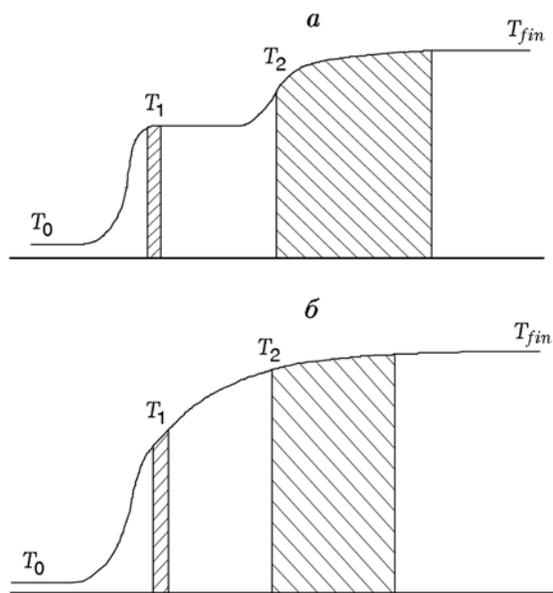


Рис. 6. Качественное распределение температуры в волне горения смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$:
 а — режим «отрыва», б — режим «управления»

$d = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, для циркония $a = 0.1 \text{ см}^2/\text{с}$, $d = 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. Из оценки следует, что время прогрева до температуры воспламенения на два порядка больше для частиц циркония по сравнению с частицами алюминия. Сильное (на порядок) отличие размеров частиц восстановителей обуславливает различные закономерности их горения, а именно: мелкие частицы Al сгорают в узких зонах в кинетическом режиме химического превращения, а крупные частицы Zr — в широких зонах в диффузионном режиме химического превращения [14].

Для рассматриваемой модели горения с двумя параллельными реакциями [12] может реализовываться режим «отрыва», когда зоны химического превращения разделены температурной «полкой», или режим «управления», когда скорость перемещения первого фронта регулируется тепловым потоком из второго (удаленного) фронта. Для смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Zr}$ с мелкозернистым алюминием и крупнозернистым цирконием режим «отрыва» наиболее вероятен при $\alpha = 0 \div 0.1$, а режим «управления» — при $\alpha = 0.9 \div 1.0$ (рис. 6).

В режиме «отрыва» связь скорости горения с параметрами имеет вид $u^2 \sim (1/d)k_0 \exp(-E/RT_1)$, где d — диаметр частиц Al , k_0 — коэффициент, E — энергия актива-

ции, $T_1 = T_0 + m_1 Q_1 / c$ — температура горения, T_0 — начальная температура смеси, m_1 — массовая доля Al в смеси, Q_1 — тепловой эффект восстановления оксида железа алюминием, c — теплоемкость смеси. Для этого режима горения Zr в смеси $Fe_2O_3/Al/Zr$ является разбавителем, он понижает температуру горения и не вносит вклада в тепловой эффект в ведущей зоне. Однако Zr вносит вклад в равновесную конечную температуру горения (T_{fin}), которая устанавливается после завершения химических превращений: $T_{fin} = T_0 + m_1 Q_1 / c + m_2 Q_2 / c$, где m_2 — массовая доля Zr в смеси, Q_2 — тепловой эффект восстановления оксида железа цирконием.

ВЫВОДЫ

Показано, что стехиометрические смеси $Fe_2O_3/Al/Zr$ с двумя активными восстановителями способны гореть в интервале соотношений массовых долей Al и Zr от 0 до 1.

С ростом содержания Zr в исходной смеси скорость горения практически не изменяется, а глубина восстановления оксида железа достигает $97 \div 99$ %.

В процессе гравитационной сепарации фаз и последующего охлаждения формируются два слоя: оксидный и металлический.

Меняя содержание Al и Zr в исходной смеси в широком интервале соотношений, можно получать литые оксидные материалы с произвольным соотношением Al_2O_3 и ZrO_2 в них.

На основе полученных экспериментальных результатов и представлений теории многозонного гетерогенного горения предложена качественная модель, в которой горение системы $Fe_2O_3/Al/Zr$, состоящее из двух параллельных химических стадий, протекает в режиме «отрыва» или «управления».

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000.
2. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Юхвид В. И., Ратников В. И. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении // Научные основы материаловедения. — М.: Наука, 1981. — С. 193–206.
3. Юхвид В. И. Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / под ред. А. Г. Мержанова. — Черноголовка: Территория, 2001. — С. 252–275.
4. Тарасов А. Г., Горшков В. А., Юхвид В. И. Конкурирующие химические превращения в волне горения смеси $Fe_2O_3/Cr_2O_3/Al$ // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 42, № 3. — С. 87–91.
5. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В., Максимов Ю. М., Юхвид В. И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Изд. дом МИСиС, 2011. — С. 378.
6. Андреев Д. Е., Санин В. Н., Юхвид В. И., Ковалев Д. Ю. Закономерности горения гибридных смесей $CaO_2/Al/Ti/Cr/V$ // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 6. — С. 62–67.
7. Силяков С. Л., Горшков В. А., Юхвид В. И. Влияние давления азота и содержания алюминия в смеси Fe_2O_3/Al на горение и формирование химического состава продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 4. — С. 63–67.
8. Силяков С. Л., Горшков В. А., Юхвид В. И., Игнатъева Т. И. Влияние нитридных добавок (AlN и Si_3N_4) на горение смеси Fe_2O_3/Al и формирование химического состава продуктов горения // Хим. физика. — 2013. — Т. 32, № 7. — С. 49–53.
9. Мержанов А. Г., Китаин М. М., Гольдшлегер У. И., Штейнберг А. С. Термодинамический анализ взаимодействия окислов железа с метано-кислородной смесью // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 237, № 2. — С. 391–394.
10. Shiryaev A. Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // Intern. J. of SHS. — 1995. — V. 4, N 4. — P. 351–362.
11. Лейпунский О. И. О зависимости от давления скорости горения черного дымного пороха // Журн. физ. химии. — 1960. — Т. 34, № 1. — С. 177.
12. Мержанов А. Г., Руманов Э. Н., Хайкин Б. И. Многозонное горение конденсированных систем // ПМТФ. — 1972. — № 6. — С. 99.
13. Руманов Э. Н., Хайкин Б. И. О распространении пламени по взвеси // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 201, № 1. — С. 144.
14. Юхвид В. И. Структурная динамика систем окисел металла — алюминий — углерод в процессах горения и химического превращения // Проблемы структурной макрокинетики. — Черноголовка: ИСМАН, 1991. — С. 108–123.