

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ДИНАМИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ $\text{FeO—Al—Al}_2\text{O}_3$

А. И. Кирдяшкин, В. Д. Китлер, В. Г. Саламатов, Р. А. Юсупов

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск  
maks@fisman.tomsk.ru

С использованием видеосъемки и локальной пирометрии волны горения порошковой системы  $\text{FeO—Al—Al}_2\text{O}_3$  и исследования закаленных продуктов получены новые данные о динамических характеристиках фазообразования в процессе алюмотермической реакции с участием расплавов. Исследован капиллярный механизм конвективных процессов на стадиях реакционного превращения, сегрегации оксидного и металлического расплавов, формирования пористого продукта взаимодействия.

Ключевые слова: алюмотермическая реакция, гетерогенные системы, расплавы, капиллярная конвекция, горение, фазообразование.

### ВВЕДЕНИЕ

Плавление компонентов металлтермической системы в ходе восстановительной реакции создает предпосылки для реализации процессов капиллярного массопереноса. Известно [1], что в условиях низкотемпературного восстановления оксидов хрома, железа и др. происходит капиллярное растекание алюминия между твердыми частицами оксидов, что приводит к ускорению реакции и образованию продуктов с порами, форма и размеры которых повторяют контуры исходных частиц алюминия. Роль капиллярных явлений в высокотемпературной алюмотермической реакции, сопровождающейся плавлением как алюминия, так и восстанавливаемого оксида, не выяснена и является предметом настоящих исследований.

### МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходными компонентами реакций служили порошки алюминия АСД-4, ПА1 и  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  химической чистоты. Приготовленные смеси формовали в виде цилиндрических образцов диаметром  $(20 \div 30) \cdot 10^{-3}$  м с относительной плотностью  $0.4 \div 0.5$ . Горение смесей инициировалось нагретой электроспиралью и поджигающим составом в герметичной реакцион-

ной камере в среде аргона при давлении  $10^5$  Па либо на воздухе с созданием защитной среды путем обдувки аргоном.

Процесс регистрировался видеокамерой «Panasonic NV-DAIEG», снабженной оптической системой, обеспечивающей 50-кратное увеличение объекта. Для повышения четкости видеоизображения структура поверхности образца подсвечивалась излучением лазера на парах  $\text{CuBr}$ . Фазовые компоненты в волне горения идентифицировались по различиям излучательной и отражательной способности. Например, металлические капли имеют характерный блеск в отраженных лучах лазерного излучения и меньшую яркость теплового свечения относительно оксидного расплава.

Температура процесса измерялась методом цветовой пирометрии с помощью специальной системы [2], обеспечивающей определение локальных динамических полей температуры в видимом диапазоне теплового излучения с погрешностью не более 50 К. Температура контролировалась также термопарой ВР-5/20 толщиной  $10^{-4}$  м, размещенной внутри образца.

Продукты реакции исследовались с использованием оптической и электронно-растровой микроскопии, а также с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Закалка продуктов реакции проводилась путем организации горения порошковых смесей в массивной медной оболочке конической формы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32139, 05-03-98000) и фонда CRDF (грант TO-016-02).

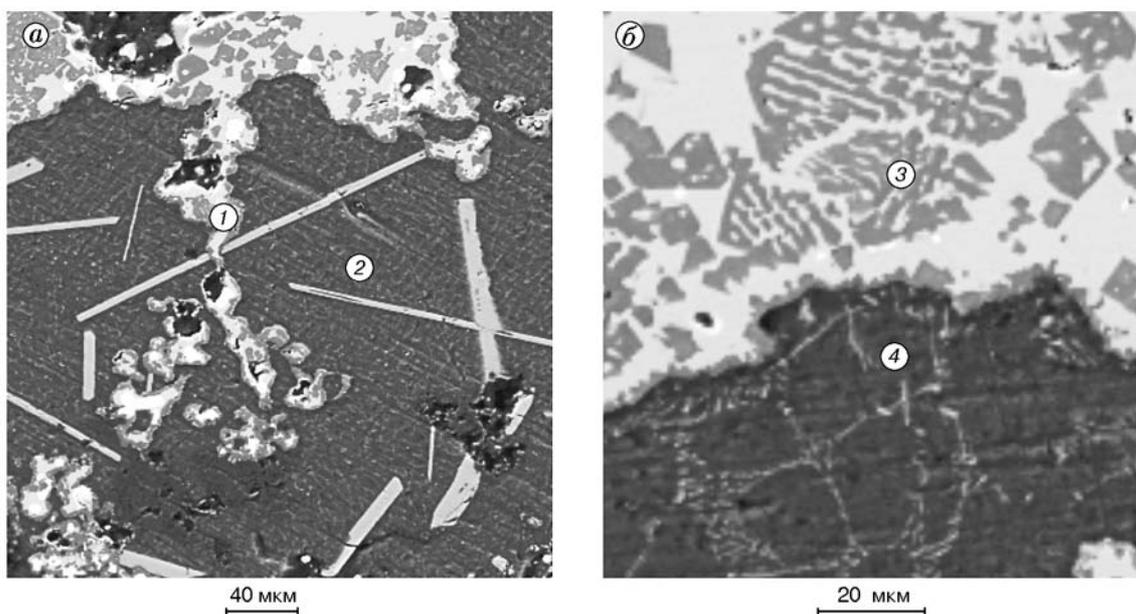
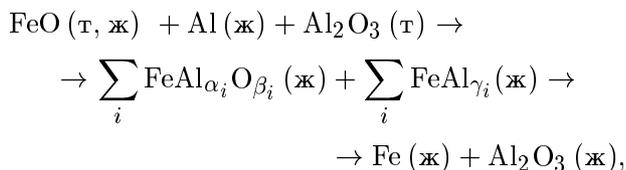


Рис. 1. Электронно-растровые снимки закалочной структуры продуктов горения смеси (80 % FeO + 20 % Al) + 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

размер исходных частиц смеси: Al — 1.2 мм, FeO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 10 ÷ 50 мкм; 1 — оксидные частицы, 2 — частица алюминия, 3, 4 — ячейки в структуре оксидного и алюминиевого сплавов

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Как показывают исследования, горение составов с массовым содержанием (80 % FeO + 20 % Al) +  $m$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $m < 15$  %) характеризуется полным плавлением продуктов реакции. Из анализа закалочных структур следует, что физико-химические превращения в волне горения протекают с участием промежуточных оксидных и металлических расплавов переменного состава. Предположительно схема превращений выглядит следующим образом:



где  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_i$  — условные стехиометрические коэффициенты, обозначающие состав промежуточных расплавов на разных этапах реакции; т, ж — твердое и жидкое состояния вещества.

На начальном этапе реализуются процессы смачивания частиц и образования межфазных границ Al (ж) — FeO (т, ж). Взаимное растворение компонентов через эти границы ведет

к образованию расплавов переменного состава: FeAl $_{\gamma_i}$ , FeAl $_{\alpha_i}$ O $_{\beta_i}$ . Далее из расплава FeAl $_{\alpha_i}$ O $_{\beta_i}$  выделяются первичные капли железа размером  $\approx 10^{-6}$  м, которые быстро укрупняются путем взаимной коалесценции и слияния с каплями FeAl $_{\gamma_i}$ . Через межфазные границы FeAl $_{\gamma_i}$  — FeAl $_{\alpha_i}$ O $_{\beta_i}$  продолжается процесс массообмена до полного исчерпания Al в металлическом расплаве и выделения Fe в оксидном. В итоге формируется взвесь капель Fe в расплаве Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая путем коалесценции и гравитационного осаждения образует продукт в виде слитков Fe в нижней части образца и слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — в верхней.

На всех этапах превращений системы заметны признаки микротечений в расплавах. Из закалочных структур реакционной волны видно (рис. 1, б) струйное проникновение мелких оксидных частиц в глубь крупной частицы алюминия, что объясняется увлечением оксидов потоком жидкого металла. В зоне межфазных границ образуется система циркуляционных ячеек металлического и оксидного расплавов, характерных для капиллярной конвекции жидкости [3]. В структуре алюминиевого сплава наблюдается упорядоченная система многогранников (см. рис. 1, б). Согласно дан-

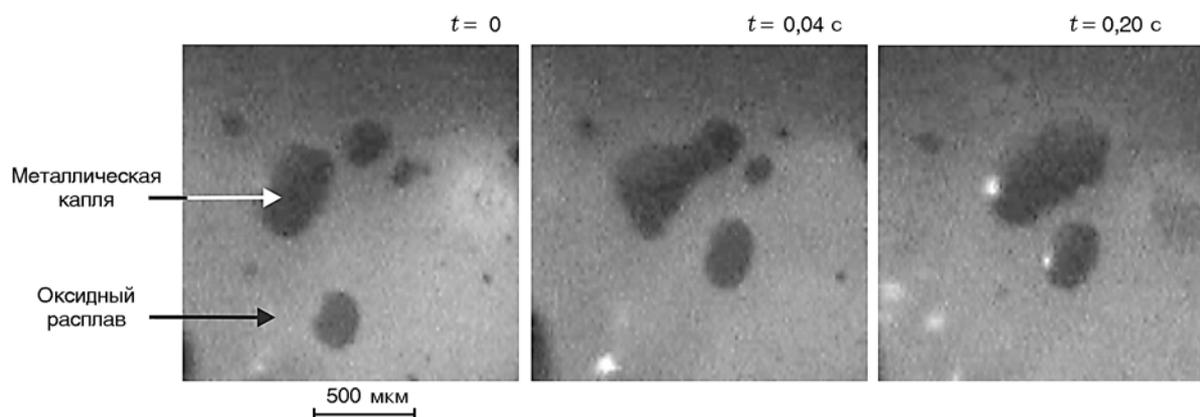


Рис. 2. Кинограмма микроучастка волны горения смеси (80 % FeO + 20 % Al) + 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, иллюстрирующая динамику металлических капель внутри расплава

ным микрорентгеноспектрального анализа состав внутренней части многогранников Al + (2.0 ÷ 2.5) % Fe близок к эвтектике Al—FeAl<sub>3</sub> [4], а состав периферийной части соответствует заэвтектической области Al + 8 % Fe. Можно полагать, что система многогранников отражает структуру конвективных ячеек расплава, где выделяющаяся в ходе кристаллизации дисперсная взвесь твердых частиц FeAl<sub>3</sub> под действием микропотоков оттесняется к границам ячеек, формируя их контуры. В оксидном сплаве также заметны многогранники (см. рис. 1, б), образованные разнонаправленной текстурой материала, которая, по-видимому, задана направлением течений в кристаллизующейся жидкости.

Анализ данных видеосъемки показывает, что в волне горения имеет место хаотическое поступательное движение металлических капель внутри оксидного расплава со скоростью до 0.003 м/с, независимое от направления силы тяжести. В ходе движения происходят столкновения и коалесценция капель (рис. 2). На частицах диаметром  $d > 2 \cdot 10^{-4}$  м заметно вращение межфазной поверхности с линейной скоростью до 0.004 м/с, сочетающееся с постепенным ростом размера капель. Последнее, по-видимому, обусловлено коалесцентным поглощением мелких капель из оксидного расплава.

На границе расплавов металл — оксид фиксируются значительные температурные неоднородности, которые хаотично возникают на периферии металлических капель в виде ореольного свечения (рис. 3) и имеют температуру, согласно спектрометриче-

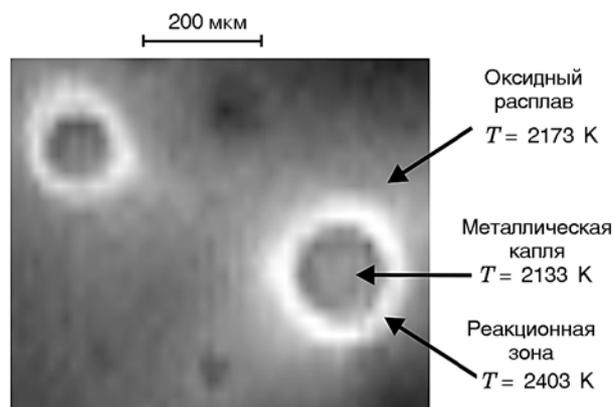


Рис. 3. Ореольное свечение металлических капель в волне горения смеси (80 % FeO + 20 % Al) + 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ским измерениям, на 100 ÷ 260 К выше температуры близлежащих участков. Область ореольного свечения является, по-видимому, зоной взаимодействия расплавов, где выполняется условие  $D \geq a$  ( $D$ ,  $a$  — эффективные коэффициенты переноса массы и тепла соответственно, характеризующие скорости теплового деления внутри зоны и теплоотвода за ее пределы).

Наблюдаемые движения расплавов объясняются капиллярной конвекцией Марангони вблизи границы раздела несмешивающихся или ограниченно смешивающихся жидкостей [3, 5]. Согласно теоретическому анализу капли жидкости, помещенной в другую жидкую среду [5], градиент поверхностного натяжения  $\nabla_S \sigma$  вдоль межфазной границы инду-

цирует как локальные течения в обоих жидкостях, так и поступательное движение всей капли со скоростью

$$v_c = -\frac{d}{4\mu_1 + 6\mu_2} \left( \int_S \nabla_S \sigma dS / \pi d^2 \right), \quad (1)$$

где  $d$  — диаметр капли,  $\mu_1, \mu_2$  — вязкость жидкости вне и внутри капли,  $S$  — поверхность.

В формуле (1) выражение в скобках имеет смысл среднего градиента поверхностного натяжения по поверхности сферической капли. В первом приближении

$$\left| \left( \int_S \nabla_S \sigma dS \right) / \pi d^2 \right| \approx \frac{\Delta\sigma}{d},$$

где  $\Delta\sigma$  — максимальная разность поверхностного натяжения диаметрально противоположных точек поверхности капли. Тогда из (1) следует

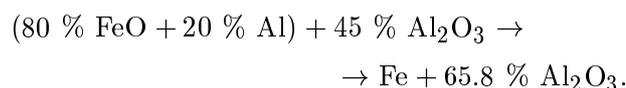
$$|v_c| = v_c \sim \Delta\sigma(4\mu_1 + 6\mu_2)^{-1}. \quad (2)$$

Применительно к условиям исследуемой алюмотермической реакции  $\mu_1 \approx 10^{-1} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$  (оксидный расплав) [1],  $\mu_2 \approx 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$  (металлический расплав) [1]. Учитывая известное влияние температуры, параметров межфазного массообмена на поверхностное натяжение границы раздела оксидного и металлического расплавов [6] и экспериментально наблюдаемые в ходе реакции температурные неоднородности этой границы ( $\approx 100 \text{ К}$ ), можно считать  $\Delta\sigma \approx 10^{-1} \text{ Н}/\text{м}$ . Тогда в соответствии с соотношением (2) скорость капиллярного дрейфа металлических капель (независимо от их размеров) в волне горения достигает  $v_c \approx 0.1 \text{ м}/\text{с}$ . Направление дрейфа является неопределенным в силу случайного характера распределения поверхностного натяжения на границе между расплавами.

Полнота и скорость выделения восстанавливаемого металла в слиток при протекании алюмотермической реакции контролируется процессом коалесценции металлических капель, где интенсивность процесса пропорциональна скорости поступательного движения капель [1]. Сравнение значения  $v_c \approx 0.1 \text{ м}/\text{с}$  со скоростью гравитационного осаждения капель, определяемой по формуле Стокса  $v_g \approx \Delta\rho g d^2 / 18\mu_1$ , где  $\Delta\rho \approx 4 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$  — разность плотностей металлического и оксидного расплавов,  $g$  — ускорение свободного падения,

показывает, что  $v_c > v_g$  при  $d < 0.001 \text{ м}$ . Отсюда следует вывод о том, что в ходе реакции движение и коалесценция мелких металлических капель могут определяться механизмом капиллярного дрейфа. Гравитационный механизм разделения металла и оксида [1, 7], по-видимому, реализуется после прохождения основных химических превращений, когда выравнивается поверхностное натяжение межфазных границ.

При массовой концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходных составах более 15 % продукт реакции имеет пористую макроструктуру, динамика формирования которой иллюстрируется процессом горения смеси (80 % FeO + 20 % Al) + 45 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Как видно из рис. 4, пористая макроструктура продукта формируется в волне горения путем коалесценции жидких частиц исходных компонентов размером  $(0.01 \div 0.050) \times 10^{-3} \text{ м}$  в капли диаметром  $\approx 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ . Как показывают термопарные измерения, тепловая толщина волны горения сопоставима с размерами капель, т. е. моменты завершения основных химических превращений системы и образования макроструктуры продукта практически совпадают. Качественный анализ превращений системы проведем, исходя из следующей упрощенной схемы:



Измеренная максимальная температура горения (2170 К) значительно выше точек

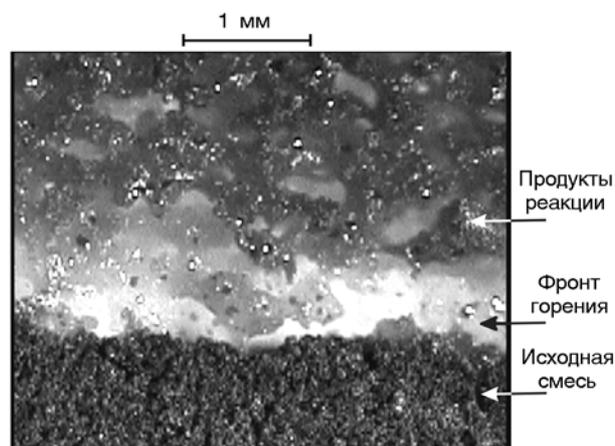


Рис. 4. Снимок волны горения смеси (80 % FeO + 20 % Al) + 45 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в условиях лазерной подсветки

плавления Al (933 K) [8], FeO (1647 K) [8], Fe (1811 K) [8], но ниже температуры плавления  $Al_2O_3$  (2320 K) [8], поэтому в результате коалесценции образуются капли из суспензии расплав — твердые частицы  $Al_2O_3$ . Наполненность суспензии в ходе реакции возрастает от 48 %  $Al_2O_3$  (по объему в исходном состоянии) до 78.2 %  $Al_2O_3$  (в конечном продукте). Поскольку при наполненности свыше 52 % [9] суспензия теряет гидродинамическую текучесть, можно считать, что на определенном этапе реакции происходит своеобразное химическое «отверждение» капель и процесс коалесценции прекращается. Это, по-видимому, является причиной сохранения пористой макроструктуры продукта.

### ВЫВОДЫ

- Установлено, что физико-химические превращения порошковой системы FeO—Al— $Al_2O_3$  в волне горения протекают путем взаимодействия оксидного и металлического расплавов переменных составов с участием капиллярной конвекции Марангони. Последнее проявляется в виде микротечений жидкости и хаотичных движений металлических капель внутри оксидного расплава. Доказано принципиальное значение капиллярной конвекции в процессе разделения металлической и оксидной фаз.

- При концентрации  $Al_2O_3$  в исходной системе более 15 % продукт горения имеет пористую микроструктуру. Последняя формируется в волне горения путем коалесценции частиц компонентов в капли. Показано, что размер капель ограничен вязкостью суспензионного по-

лупродукта реакции (частицы  $Al_2O_3$  — расплав), который на определенном этапе превращений теряет гидродинамическую текучесть.

Авторы выражают благодарность Ю. М. Максиму за внимание к работе и ценные замечания.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Плинер Ю. П., Игнатенко Г. Ф.** Восстановление окислов металлов алюминием. М.: Металлургия, 1967.
2. **Саламатов В. Г., Цыба Г. А., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М.** Тепловизионная система определения динамических температурных полей в процессах СВС // Измерит. техника. 2002. № 9. С. 41–45.
3. **Линде Х., Шварц П., Вильке Х.** Диссипативные структуры и нелинейная кинетика неустойчивости Марангони // Гидродинамика межфазных поверхностей. М.: Мир, 1984. С. 79–116.
4. **Диаграммы** состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
5. **Химическая гидродинамика:** Справочное пособие / А. М. Кутепов, А. Д. Полянин и др. М.: Бюро Квантум, 1996.
6. **Попель С. И.** Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994.
7. **Юхвид В. И.** Закономерности фазоразделения в металлургических процессах // Изв. АН СССР. Металлы. 1980. № 6. С. 61–64.
8. **Физические величины:** Справочник / А. П. Бабищев, Н. А. Бабушкина и др. М.: Энергоатомиздат, 1991.
9. **Хапнель Дж., Бреннер Г.** Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.

*Поступила в редакцию 18/VIII 2006 г.*