

**ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И МЕХАНИЗМ РАЗВИТИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СМЕСИ V_2O_5 — Al**

УДК 546.669

Н. С. Шарипова, Г. И. Ксандопуло

Институт проблем горения, 480012 Алма-Ата

Исследована зависимость физико-химических превращений при нагреве и горении смеси Al — V_2O_5 . Установлено, что в зависимости от способа инициирования процесс протекает в одно- или двухволновом режиме. Получены профили концентраций исходных и промежуточных продуктов в различных зонах волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В предпламенной зоне обнаружено присутствие радикалов ванадия. Высказано предположение, что основной чертой механизма превращения смеси в процессах низкотемпературной волны является цепной автокатализ. Установлено, что при начальных температурах в вакууме или при разбавлении смеси низкотемпературная волна стабилизируется вблизи высокотемпературной, переходя, таким образом, в «спутельный» режим.

ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в смеси, содержащей поливалентный металл, представляет интерес с точки зрения образования его промежуточных состояний в виде разнообразных фаз. При этом наиболее полная информация получается при исследовании структуры остановленной волны в условиях, исключающих дальнейшие превращения фаз. По аналогии с газофазными пламенами при СВС можно ожидать как стадийное горение, так и возникновение холодных пламен. Кроме того, не исключена возможность химических превращений по механизму цепных реакций. Ограниченное число работ в этом направлении связано с методическими трудностями, так как высокие температуры и скорости реакций чрезвычайно усложняют непосредственное измерение текущих концентраций веществ в разных зонах волны горения [1–5].

Особенность взаимодействия V_2O_5 и Al заключается в том, что оба компонента имеют низкие температуры плавления ($660 \div 680$ °С) и в состав окислителя входит элемент с переменной валентностью, оксиды которого при разных степенях окисления имеют различную окраску. Это позволяет разделить зоны остановленной волны горения, проанализировать их фазовый состав и валентное состояние элементов.

В исследованиях [6–9] было установлено, что в зависимости от условий инициирования горение состава 33 % Al — 67 % V_2O_5 (стехиометрия) проходит в режимах одной или двух волн.

Было показано, что до температуры $T = 800$ °С независимо от среды при нагреве в печи смесь самовоспламеняется и горит в одноволновом режиме. После прохождения первой

волны СВС при дальнейшем нагреве этой же пробы до 1000 °С возникает вторая волна горения. Ее самоускоряющийся характер приводит к взрыву. При иницировании СВС нагретой нихромовой спиралью независимо от среды и температуры горение происходит в двухволновом режиме и сопровождается взрывом [6–9]. Были определены температурные и концентрационные пределы и условия их реализации. По температурным профилям рассчитаны скорости перемещения волн СВС и оценены их максимальные температуры. Методом количественного рентгенофазового анализа изучено изменение фазового состава всех зон волны СВС [8].

Данная работа посвящена исследованию структуры волны СВС для одно- и двухволнового горения.

УСЛОВИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента использовали оксид ванадия V_2O_5 ТУ 6-09-40-93-75 и алюминиевый порошок марки АСД при дисперсности компонентов $20 \div 30$ мкм. Образцы изготавливали в виде таблеток диаметром 18 и высотой 30 мм плотностью $1,2 \div 1,4$ г/см³. В образец запрессовывали П-образные вольфрамрениевые термопары ВР 5/20 диаметром 100 мкм и с помощью осциллографа Н-071-6М записывали профили температур. Относительная ошибка определения температуры не превышала 5% [10]. Одна из термопар размещалась в области стационарного горения, остальные — в зоне остановленного фронта, что позволяло состыковывать температурные и концентрационные профили. Расстояние между термопарами определяли металлографически на микроскопе МБС-10.

Эксперимент проводили в воздушной или аргоновой среде в условиях самовоспламенения в печи или иницирования нагретой нихромовой спиралью; использовали электропечь СНОЛ или герметично закрытый стальной цилиндр с встроенной электропечью (бомбу). Цилиндр был снабжен электропроводами нагрева нихромовой спирали и термопар и системой подачи инертного газа. Температуру в электропечи контролировали хромель-алюмелевой термопарой.

Волну СВС останавливали погружением горящего образца в жидкий азот или разбавлением смеси оксидом алюминия (Al_2O_3), количество которого определялось экспериментально.

Фазовый состав различных зон остановленного фронта волны горения и продуктов СВС изучали методом послойного количественного рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (Со K_α -излучение).

Изменение макроструктуры, морфологии частиц и распределения элементов в различных зонах остановленного фронта волны горения изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) продольного шлифа, приготовленного в плоскости, перпендикулярной движению фронта; при этом использовали электронно-зондовый микроанализатор JСХА-773. Съемку выполняли во вторичных и обратнорассеянных электронах (состав). Валентное состояние ванадия и алюминия в различных зонах остановленной волны горения определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ЭС 2402 (Mg K_α -излучение). В качестве эталонной использовали линию 1S углерода.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией проводили на электронном микроскопе ЭМ-125. Препарат готовили в ВУП-5 напыле-

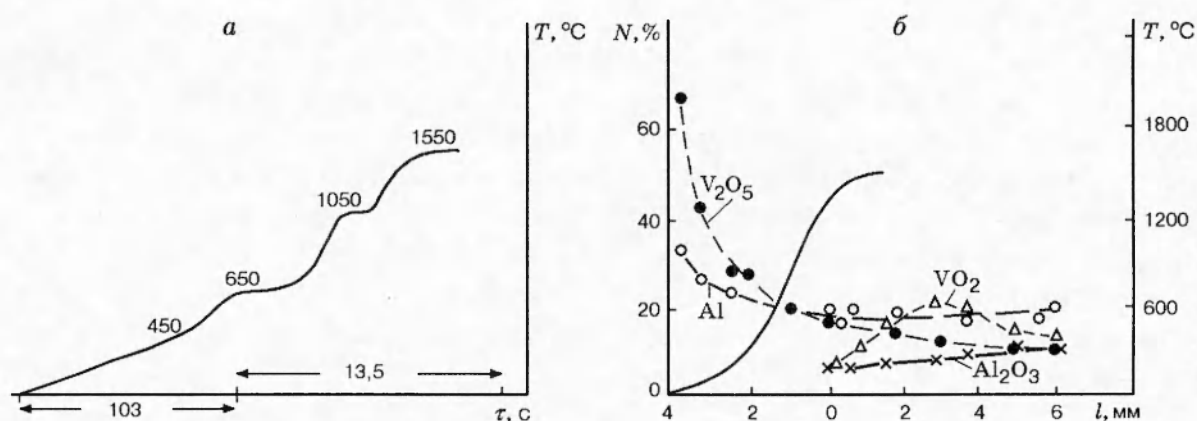


Рис. 1. Профили температуры и концентраций веществ (данные РФА) при одноволновом горении смеси 33 % Al — 67 % V_2O_5 :

a — стационарное горение, *b* — остановленная волна горения

нием алюминиевой пленки толщиной до 2000 \AA на искусственный NaCl. Пленку отделяли от подложки погружением в дистиллированную воду, затем вылавливали ее на сетку-подложку, высушивали и помещали на нее частички V_2O_5 . Далее проводили изотермический отжиг в вакууме при $T = 650 \div 950 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин, после чего просматривали в электронном микроскопе.

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводили на радиоспектрометре РЭ 1306 при комнатной температуре. Для идентификации парамагнитных центров пробы помещали в кварцевые капилляры диаметром 4 мм.

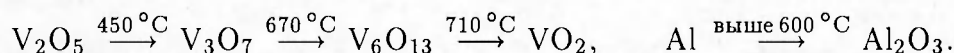
МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ Al — V_2O_5

1. Нагрев смеси Al — V_2O_5 в печи в воздухе до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается ее самовоспламенением и протеканием первой волны СВС, профиль температуры которой приведен на рис. 1, *a*. На кривой имеются три изотермических участка: первый ($T = 650 \div 700 \text{ }^\circ\text{C}$) соответствует области температур плавления алюминия ($T_{\text{пл}} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$ [11]) и V_2O_5 ($680 \text{ }^\circ\text{C}$ [11]), второй ($T = 1050 \div 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) — окислению алюминия, а третий ($T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) — первой волне СВС. При дальнейшем нагреве этой смеси при температуре печи $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ возникает вторая волна горения, самоускоряющийся характер которой приводит к взрыву.

На рис. 1, *b* показано изменение концентраций исходных и конечных продуктов горения первой волны СВС по данным РФА. Количественную оценку фаз Al, V_2O_5 , Al_2O_3 , VO_2 и $AlVO_4$ проводили методом внешнего эталона, а фазы V_6O_{13} в связи с отсутствием эталона — по разности и качественно. Установлено следующее изменение фазового состава зон горения. При $T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$, т. е. до начала синтеза, содержание Al и V_2O_5 резко уменьшается. При $T > 650 \text{ }^\circ\text{C}$ обнаружены новые фазы V_6O_{13} и $AlVO_4$, концентрации которых убывают с повышением температуры (в продуктах СВС их нет). В конечных продуктах первой волны СВС обнаружены VO_2 , Al_2O_3 , а также не вступившие в реакцию исходные компоненты: до 12 % V_2O_5 и до 20 % Al. В продуктах двухволнового СВС обнаружены V, V_2O , AlV_2O_4 и твердый раствор V в Al_2O_3 .

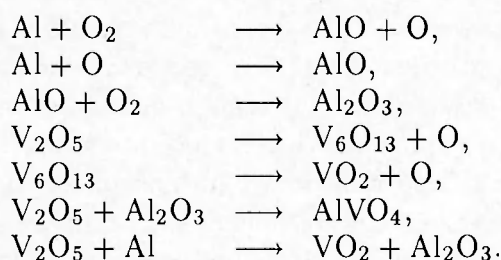
Известно, что для смеси V_2O_5 — Al при ее нагреве кроме алюмотермического восста-

новления характерны следующие физико-химические превращения [11, 12]:



По данным [13] возгонка V_2O_5 с частичным разложением на VO_2 и O_2 начинается уже при $T = 610^\circ C$, а окисление алюминия начинается с $T = 600^\circ C$ и наиболее интенсивно протекает при $800^\circ C$. Алюминий плавится при $T = 660^\circ C$, а V_2O_5 — при $T = 670 \div 680^\circ C$ [11–13]. На диаграмме состояния системы V_2O_5 — Al [14] имеется одно соединение ($AlVO_4$) с $T_{пл} = 695^\circ C$, по данным [15] эта температура равна $730^\circ C$. Кроме того, оба оксида ванадия (V_2O_5 и VO_2) могут образовывать с Al_2O_3 ограниченные твердые растворы с $T_{пл} = 900 \div 1700^\circ C$ [15]. Следовательно, согласно литературным данным исходные компоненты и соединение $AlVO_4$ при $T = 695 \div 800^\circ C$ должны находиться в жидком состоянии, однако образцы сохраняют форму. Ранее было высказано предположение, что причиной этого является образование на поверхности алюминия твердых растворов между оксидом алюминия и пятиокисью ванадия с более высокой температурой плавления [7, 8]. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ, проведенный при $T < 1000^\circ C$, позволил уточнить поведение смеси в низкотемпературной зоне [9]: соединение $AlVO_4$ было синтезировано на воздухе, определены параметры его кристаллической решетки с идентификацией по ASTM. Установлено, что оно образуется при $T = 620^\circ C$ и сохраняется до $T = 780 \pm 5^\circ C$ и только выше этой температуры плавится с разложением на исходные компоненты. Эта температура соответствует определенной ранее температуре самовоспламенения в воздухе для первой волны СВС ($800 \pm 20^\circ C$). По-видимому, при $T = 800^\circ C$ оболочка вокруг частиц алюминия, состоящая из $AlVO_4$, разрушается, активность алюминия возрастает и его взаимодействие с кислородом, полученным при разложении V_2O_5 , инициирует синтез. Твердые растворы между оксидами ванадия и алюминия в низкотемпературной зоне не обнаружены. По-видимому, даже если они и образуются в виде пленки на поверхности частиц, их общее содержание в объеме ниже чувствительности метода РФА.

Полученные данные позволяют предположить протекание следующих химических превращений при нагреве смеси до начала СВС и после ее воспламенения:



Изменение макроструктуры и морфологии частиц алюминия и пятиокиси ванадия и продуктов их взаимодействия для остановленной первой волны СВС в воздухе по данным РСМА показано на рис. 2, где приведены фотографии в обратнорассеянных электронах (состав). На общей картине остановленного фронта четко прослеживаются три зоны, отличающиеся структурой материала (см. рис. 2,а). В зоне исходной смеси (см. рис. 2,б) хорошо видны сферические частицы алюминия и полидисперсные неправильной формы агрегаты пятиокиси ванадия размером от единиц до десятков микрон. В переходной зоне (см. рис. 2,в) при $T > 700^\circ C$ видны изменение плотности и пористости материала, морфологии частиц алюминия и разрушение агрегатов V_2O_5 . Следующая зона (см. рис. 2,г) содержит продукты взаимодействия. Здесь наблюдается резкое увеличение пористости

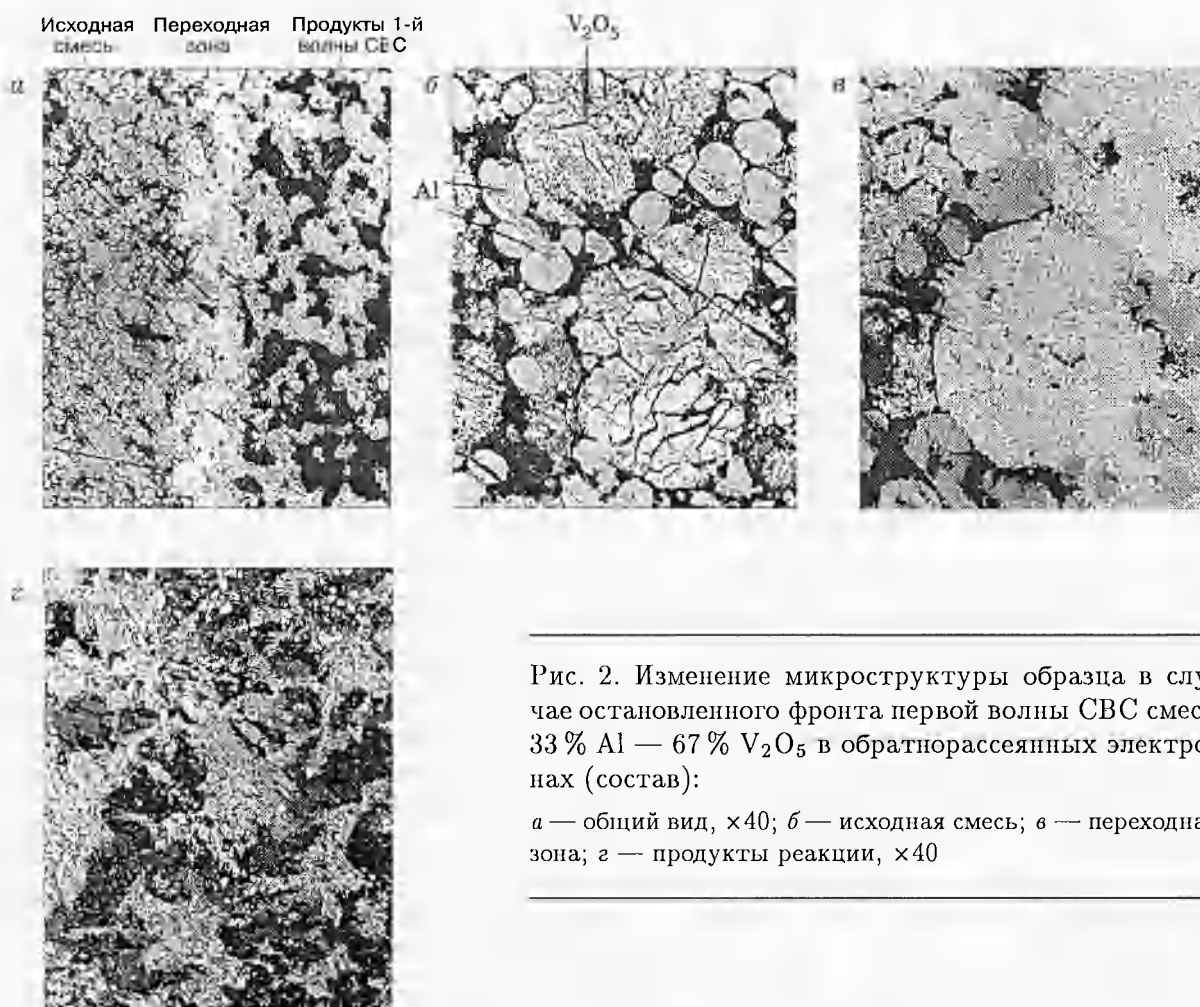


Рис. 2. Изменение микроструктуры образца в случае остановленного фронта первой волны СВС смеси 33 % Al — 67 % V_2O_5 в обратнорассеянных электродах (состав):

а — общий вид, $\times 40$; б — исходная смесь; в — переходная зона; г — продукты реакции, $\times 40$

материала. Оставшийся алюминий при плавлении, растекаясь, частично заполняет пустоты. Местами видна игольчатая структура оксида ванадия (V), не вступившего в реакцию на первом этапе и кристаллизующегося при охлаждении. Микрофотографии, показывающие распределение элементов, получены с использованием характеристического рентгеновского излучения K_{α_1} (кристалл ТАР) алюминия, K_{α_1} (кристалл LiF) ванадия и K_{α} (кристалл STE) кислорода. Во всех зонах на поверхности алюминия образуется переходная зона с иным, чем в исходных компонентах, распределением элементов, которая сохраняется после прохождения синтеза. Во фронте первой волны СВС $T_{\max} < 1500$ °С, а образующийся промежуточный продукт восстановления оксида ванадия (V) VO_2 может образовывать с Al_2O_3 на поверхности оставшегося исходного алюминия твердый раствор с $T_{пл} > 1500$ °С [15]. По-видимому, это и является причиной торможения второй волны СВС, особенно если учесть кратковременность повышения температуры в зоне горения.

Анализируя полученные результаты, можно предположить следующий механизм развития СВС для одноволнового горения смеси V_2O_5 — Al в условиях самовоспламенения в воздухе. Взаимодействие алюминия с оксидом ванадия (V) протекает на границе частиц в контактной зоне. Продуктами первой волны СВС являются VO_2 и Al_2O_3 , присутствуют также не вступившие в реакцию исходные компоненты. Промежуточными продуктами восстановления оксида ванадия (V), обнаруженными в низкотемпературной зоне, являют-

ся V_6O_{13} и соединение $AlVO_4$. Разложение последнего при $T = 800$ °С инициирует начало СВС. Остановку процесса СВС после первой волны, несмотря на высокую температуру в зоне реакции (1500°), по-видимому, можно объяснить, во-первых, кратковременностью воздействия такой температуры и, во-вторых, образованием на поверхности алюминия его оксида и твердых растворов оксида ванадия, которые имеют более высокие температуры плавления [15]. Таким образом, последовательность и полнота превращений определяются температурами плавления (разложения) промежуточных продуктов синтеза.

2. Структуру волны горения для двухволнового процесса в инертной среде изучали на модельных смесях, приготовленных на основе состава 33% Al — 67% V_2O_5 . Ранее было установлено, что при инициировании СВС в образцах указанного состава нагретой нихромовой спиралью независимо от среды проведения эксперимента (воздух, аргон) синтез протекает в две волны и имеет взрывной характер. При инициировании СВС нагретой нихромовой спиралью на профиле температуры, полученном в воздухе, фиксируется одна волна горения (происходит слияние двух волн), при этом ее температура выше 3000 °С. При замене воздуха аргоном или при разбавлении смеси удается зафиксировать две волны: первую в виде перегиба на профиле температур при $T = 1500$ °С, вторую — при $T > 3000$ °С (рис. 3,а) [8].

С целью подавления разброса образца, а также для того, чтобы зафиксировать зону двухволнового горения и предшествующую ей область, в смесь вводили оксид алюминия, количество которого подбирали экспериментально (от 10 до 40 % по отношению к исследуемой смеси, оптимальное количество составило 30 %). При таком разбавлении удается записать двухволновой профиль температуры. Образец, помещенный в бомбу, поджигали в аргоне нагретой нихромовой спиралью. После поджига начавшийся процесс СВС протекает без взрыва и вскоре затухает. При этом в сгоревшем образце можно выделить пять зон, отличающихся цветом и структурой материала. Их цвет меняется от оранжево-желтого через сине-зеленый, темно-синий, черный до серого; обозначим их соответственно как зоны 1, 2, 3, 4, 5. Зона 5 соответствует участку, где синтез прошел и состоит из шлаковой корочки, внутри которой имеется металлический королек. Все зоны имеют определенные размеры и хорошо отделяются друг от друга. После разделения все они были проанализированы методами РФА, РСМА и ЭПР. Рассмотрим полученные результаты.

Записанный профиль температуры и профили концентраций, построенные по данным рентгенофазового анализа, приведены на рис. 3,б. Видно, что при такой форме инициирования синтез протекает в две волны и максимальная температура превышает 3000 °С. Три первые зоны являются низкотемпературными, их фазовый состав одинаков и отличается лишь соотношением фаз. Новые фазы обнаружены в зонах 4, 5. В конце зоны 3 начинает расти и в зонах 4, 5 увеличивается до максимума содержание Al_2O_3 в связи с его образованием в результате реакции. В зоне 4 обнаружены продукты восстановления пятиоксида ванадия на первом этапе в виде V_6O_{13} и VO_2 , а в зоне 5 — на втором, в виде ванадия и его интерметаллидов. Шлаковая часть зоны 5 состоит из шпинели (AlV_2O_4 , $\alpha-Al_2O_3$) и соединения, изоструктурного AlO_3N , в которое предположительно вместо азота входит ванадий низших степеней окисления. Металлическая часть представлена ванадием и интерметаллидами Al_3V и Al_8V_5 . За нулевую точку по данным РФА принята граница между зонами 3 и 4, ей же соответствует первый перегиб на температурном профиле волны СВС. Изменение содержания фаз в разных зонах свидетельствует о постепенном превращении одних соединений, содержащих ванадий, в другие по мере его восстановления. Данные РФА отражают изменение фазового состава в объеме материала.

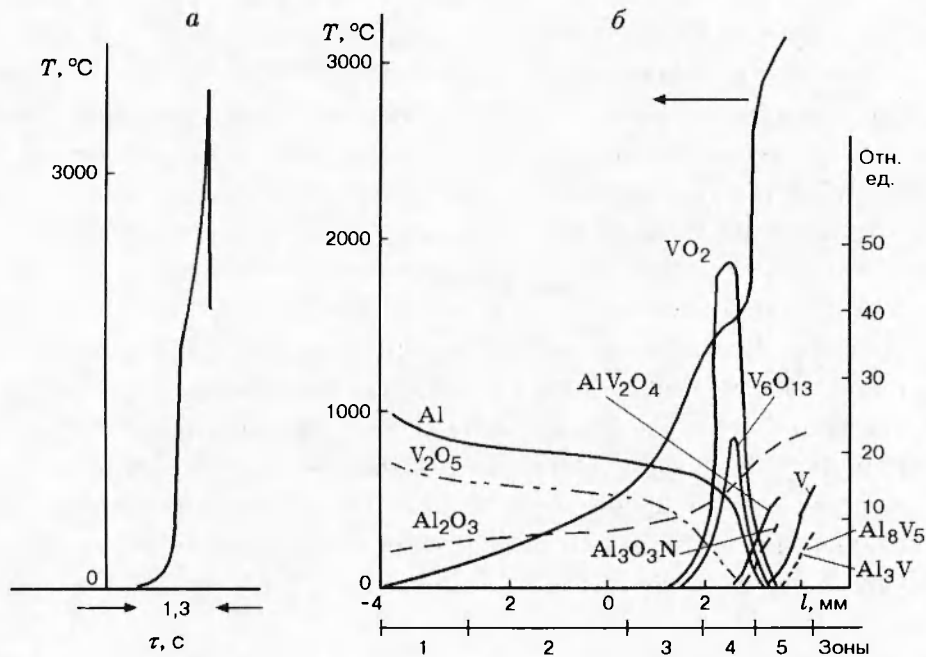
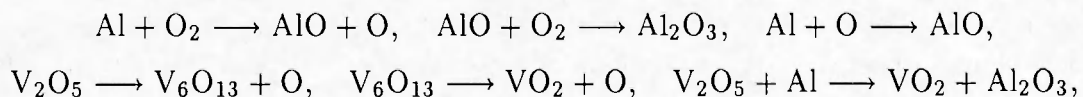


Рис. 3. Профиль температуры стационарного горения смеси 33% Al — 67% V_2O_5 в аргоне (а) и профили температуры и концентраций фаз в различных зонах остановленного фронта при двухволновом горении смеси (33% Al — 67% V_2O_5) + 30% Al_2O_3 в аргоне (б) (данные РФА)

Изменение валентного состояния алюминия и ванадия в различных зонах остановленной волны СВС изучали методом РФЭС на тех же пробах, которые изучались и методом РФА. В отличие от РФА метод РФЭС характеризует валентное состояние элемента в поверхностном слое частиц вещества ($20 \div 30 \text{ \AA}$). Полученные результаты приведены в таблице. Рассматривая эти данные, необходимо учитывать, что как металлический алюминий, так и ванадий легко окисляются в присутствии кислорода. Поэтому, несмотря на то, что эксперимент и анализ проводили в инертной среде, при переносе проб в микроскоп они находились на воздухе. Видно, что в зоне 1 содержание Al^0 и V^{5+} составляет по 100%, в зонах 2, 3 содержание металлического алюминия резко снижается и в зоне 4 его нет, а содержание Al^0 достигает 95%. Содержание V^{5+} в шлаковой составляющей зоны 5 снижается до 10%, а содержание V^{4+} увеличивается до 90%. Анализ металлического королька показал, что ванадия со степенями окисления 2+, 3+ содержится до 80% и со степенью 4+ до 20%. Отсутствие ванадия нулевой степени окисления, по-видимому, объясняется его окислением в поверхностном слое, так как по данным РФА в пробе кроме интерметаллидов присутствует металлический ванадий. Полученные результаты подтверждают последовательный характер восстановления ванадия и окисления алюминия в различных зонах волны СВС и, дополняя данные РФА, предполагают следующую схему химических превращений при двухволновом горении:

1-я волна СВС:

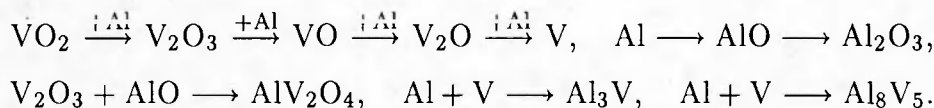


Результаты анализа методом РФЭС зон остановленного фронта двухволнового СВС смеси (33 % Al — 67 % V₂O₅) + 30 % Al₂O₃

Номер зоны	Ванадий			Алюминий		
	$E_{св}$, эВ	Валентность	Соотношение, %	$E_{св}$, эВ	Валентность	Соотношение, %
1	517,0	+5	100	72,1	0	80
				73,3	+3	20
2	516,1	+4	10	72,5	0	30
	517,2	+5	90	73,3	+3	70
3	516,1	+4	40	72,1	0	Следы
	517,0	+5	60	73,3	+3	
4	516,4	+4	60	73,8	+3	100
	517,4	+5	40			
5 Шлак	516,1	+4	90	73,1	+3	100
	517,3	+5	10			
5 Металл	514,8	+2, +3	80	73,3	+3	100
	516,1	+4	20			

Примечание. Ниже приведены энергии связи ($E_{св}$), характерные для различных валентных состояний элементов: $E_{св} V_{2p_{3/2}} = 517,1 \pm 0,3$ эВ (V^{5+}), $E_{св} V_{2p_{3/2}} = 516,1 \pm 0,3$ эВ (V^{4+}), $E_{св} V_{2p_{3/2}} = 514,6 \pm 0,5$ эВ (V^{3+}), $E_{св} Al_{2p} = 72,2 \pm 0,3$ эВ (Al^0), $E_{св} Al_{2p} = 73,8 \pm 0,6$ эВ (Al^{3+}).

2-я волна СВС:



Из литературных данных известно, что ванадий может переходить в более активное состояние и образовывать радикалы. На возможность существования V^{4+} в виде радикала ванадия VO^{\cdot} или его полимера $V_2O_2^{\cdot}$ с образованием неустойчивых соединений указано в [16]. В [17] установлено, что при переходе V_2O_5 из твердого состояния в жидкое увеличивается диффузионная подвижность электронов ванадия. Поэтому возникло предположение, что при двухволновом процессе происходит смена механизма горения и в реакцию вступают более активные частицы. Для проверки этого предположения образцы материала всех зон остановленного фронта двухволнового горения дополнительно исследовали методом ЭПР. В пробах зон 3, 4 остановленной волны СВС было обнаружено наличие парамагнитного ванадия в виде радикалов, спектр которых исчезал через несколько дней. Свежая проба давала сигнал, представляющий собой одиночную несимметричную линию с g -фактором, равным 1,96, что меньше, чем для свободного электрона. Анализ спектров ЭПР для этих зон и сравнение их с литературными данными дают основание предположить, что сигнал ЭПР обусловлен радикалом V^{4+} в α -Al₂O₃. Так, авторы [18] дают значение g -фактора $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1,97$, а величину сверхтонкого магнитного взаимодействия $A_{\parallel} = A_{\perp} = 1,32$ Э. Изотоп V^{51} имеет спин 7/2, и его естественное содержание составляет 100%. Небольшая величина A и восемь линий сверхтонкой структуры, вероятно, обуславливают появление одной несимметричной линии. Отсутствие разрешения индивидуальных линий может быть связано с тем, что на данный спектр налагаются спектры парамагнитного ванадия в других соединениях. Максимальная концентрация парамагнит-

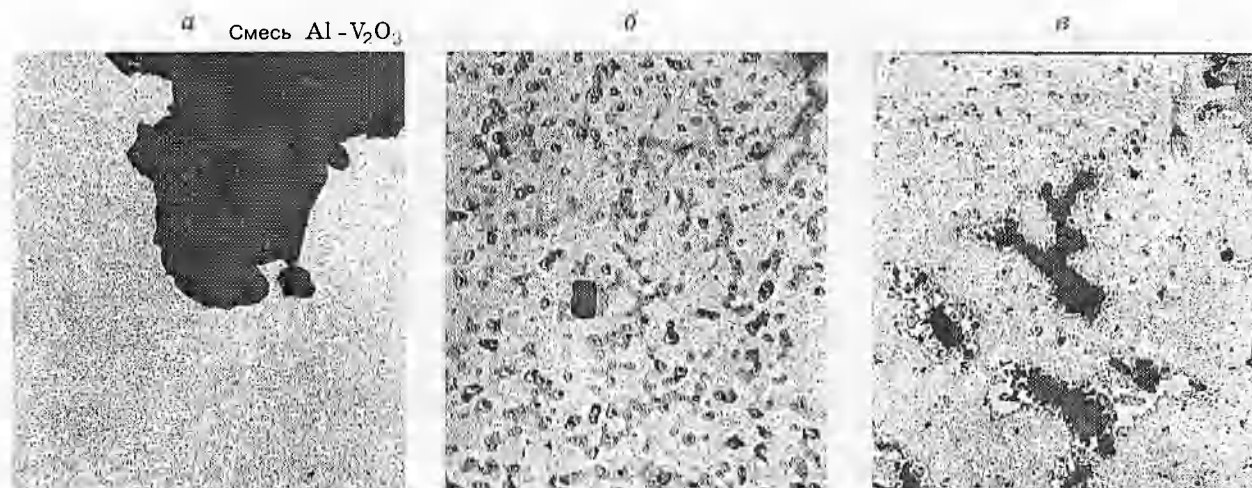


Рис. 4. Микрофотографии при моделировании взаимодействия на границе Al и V_2O_5 в пленках: а — исходный образец, б — отожженный при $T = 850$ °С, в — при $T = 950$ °С, $\times 20000$

ного ванадия, оцененная с помощью эталонного образца Mn^{2+} в MgO , приходится на зону 3 и составляет $2,4 \cdot 10^{17}$ частиц/ $см^3$. Наличие парамагнитного ванадия в виде радикалов в предпламенной зоне, по-видимому, и определяет механизм развития СВС смеси Al — V_2O_5 , ввиду большей их активности, и подтверждает мнение о разных механизмах протекания СВС в зависимости от условий инициирования, т. е. от температуры.

3. Более детально процессы, протекающие на контакте частиц оксида ванадия (V) и алюминия, изучали методом просвечивающей электронной микроскопии с микродифракцией [19–21], проводя напыление, отжиг и съемку в вакууме. Результаты исследований приведены на рис. 4. Особых изменений на контакте Al и V_2O_5 до $T = 800$ °С не наблюдается, однако имеет место распад крупных агрегатов V_2O_5 на более мелкие ($0,1 \div 0,5$ мкм), вокруг которых при $T = 800 \div 850$ °С формируется новая фаза. Наиболее ярко взаимодействие проявляется при $T = 900 \div 950$ °С: по периметру частиц V_2O_5 прослеживается зона реакции, образование которой сопровождается взрывом алюминиевой пленки. Расшифровка микродифракционных картин показывает, что в зонах реакции кроме исходных Al и V_2O_5 присутствуют продукты их взаимодействия $AlVO_4$, V_2O_3 , VAl_2O_4 и металлический ванадий. Видно, что в условиях вакуума удалось зафиксировать не только промежуточные продукты восстановления оксида ванадия (V) со степенями окисления 2+ и 3+, но и конечный — в виде свободного ванадия. При этом узость зоны реакции (не более $40 \div 60$ Å) объясняется, по-видимому, невозможностью ее дальнейшего распространения из-за образования на границе продуктов синтеза и разрыва алюминиевой пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показывают, что в зависимости от начальной температуры процесс СВС в системе Al — V_2O_5 развивается по одному из двух конкурирующих механизмов. При этом, судя по профилям температуры и промежуточным продуктам, по крайней мере один из механизмов имеет цепной характер.

Так, при скорости нагрева $13 \div 15$ град/с на профиле температуры регистрируется не-

сколько перегибов и плато (см. рис. 1, а). При $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит изомеризация V_2O_5 , затем при $T = 660 \div 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ плато соответствует интервалу температур плавления исходных компонентов и окислению алюминия, в этом же интервале температур происходит образование $AlVO_4$. Далее, при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ смесь самовоспламеняется и горение протекает в одну волну. Дальнейший нагрев смеси до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ или поступление дополнительной энергии от термитной смеси приводят к возникновению второй волны горения, сопровождаемой взрывом. Таким образом, низкотемпературная волна возникает в отрыве от высокотемпературной и существует самостоятельно.

В этом случае первая низкотемпературная волна, судя по концентрационным кривым обусловлена, вероятно, окислением алюминия и изомеризацией ванадия. Благодаря этому образуется вырожденное состояние и выделяется атомарный кислород, который обеспечивает баланс потоков тепла при $T = 1400 \div 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в волне горения, протекающей, вероятно, по механизму цепного автокатализа.

При увеличении скорости нагрева до 1000 град/с и выше достигается более высокое значение исходной температуры, изменяется агрегатное состояние исходных компонентов до жидкого и газообразного; СВС протекает всегда только в двухволновом режиме и сопровождается взрывом. Экспериментально на профиле температуры расстояние между двумя зонами тепловыделения очень мало или же практически отсутствует, т. е. СВС проходит при совмещении двух волн со скоростью, характерной для второй волны, так как тепловыделение во второй стадии значительно больше. И только при проведении синтеза в вакууме, т. е. при исключении из реакционной смеси (зоны) кислорода или при разбавлении исходной смеси инертным компонентом удастся зафиксировать перегиб на профиле температур остановленной волны и избежать взрывного распространения второй волны горения. Участие кислорода в реакции и форма профиля температуры позволяют предположить, что процессы во второй волне протекают по механизму цепных реакций с тепловым автоускорением. Образующиеся активные частицы оксидов ванадия со свободной валентностью регистрируются в конце процесса, когда их потребление начинает отставать от их генерации. Приведенные доводы, хотя и недостаточны, являются однако основанием для дальнейшего исследования этой системы как примера цепного механизма самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

В [22] при анализе брутто-схемы реакций в две последовательные стадии с образованием промежуточного соединения при допущении равенства предэкспонентов и теплофизических параметров в суммарных процессах всех стадий было показано, что в горючей системе два режима горения могут существовать отдельно, либо с сателитной первой волной, либо в режиме слияния. Определяющим фактором оказалось соотношение энергий активации и тепловых эффектов на первой и второй стадиях. В частности, в так называемом режиме «управления» энергия активации первой стадии меньше, чем второй, но тепловой эффект второй преобладает, так что первая стадия существует благодаря потреблению тепла от второй. Это близко к исследованному здесь случаю, если составить смесь так, что тепловыделение во второй волне будет ограничено, например, из-за недостатка в смеси одного из реагирующих компонентов либо из-за малой начальной температуры. Тогда реализуется лишь одна первая волна этого, по всей вероятности, двустадийного процесса СВС, зафиксированного в настоящих экспериментах. Такого же рода явления возникают, когда варьируется начальная температура, особенно в случае, когда система характеризуется отрицательной температурной зависимостью скорости начальной брутто-реакции, однако это предмет отдельного обсуждения.

ВЫВОДЫ

- Горение в системе Al — V₂O₅ является двустадийным.
- Получены профили температур и концентраций для горения смесей Al — V₂O₅ и Al — V₂O₅ — Al₂O₃.
- Методом ЭПР в предпламенной зоне остановленного фронта двухволнового горения смеси Al — V₂O₅ — Al₂O₃ обнаружен сигнал, который предположительно отнесен к радикалам ванадия (VO₂[•] или V₂O₂^{••}).
- Высказано предположение, что причиной одно- или двухволнового горения смеси Al — V₂O₅ могут быть различные по природе механизмы процессов в первой и второй волнах. Сделано предположение, что низкотемпературное превращение протекает по механизму цепного автокатализа, а вторая волна — по механизму цепных реакций с тепловым автоускорением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рогачев А. С., Мукасян А. С., Мержанов А. Г. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан — углерод и титан — бор // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297, № 6. С. 1425.
2. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Структура тепловой волны в некоторых процессах СВС // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250, № 4. С. 880.
3. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. А. О механизме распространения волны горения // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 2. С. 37–42.
4. Болдырев В. В., Александров В. В. и др. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминида никеля в режиме горения // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 5. С. 1127.
5. Харатян С. Л., Воскерчян Г. А., Мержанов А. Г. Методика исследования механизма и структуры волны самораспространяющегося синтеза // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316, № 2. С. 415.
6. Ксандопуло Г. И., Шарипова Н. С., Черноглазова Т. В. Структура волны СВС системы V₂O₅ — Al // Тез. X симпоз. по горению и взрыву. Черноголовка, 1992. С. 141.
7. Ksandopulo G. I., Sharipova N. S., Chernoglazova T. V. Some kinetic features of the process in V₂O₅ — Al system // Book of Abstracts of IV Intern. Seminar on Flame Structure. Novosibirsk, 1992. С. 106.
8. Шарипова Н. С., Антонюк В. И., Собачкин И. Ю. Исследование закономерностей горения системы V₂O₅ — Al // Проблемы горения газов и конденсированных систем: Сб. науч. тр. ИПГ. Алматы, 1993. Вып. 5. С. 66.
9. Шарипова Н. С., Антонюк В. И. Изучение процесса образования и поведения AlVO₄ методом высокотемпературной рентгенографии // Там же. С. 72.
10. Зенин А. А. О микрообмене микротермопар в условиях горения конденсированных веществ // ПМТФ. 1963. № 5. С. 125–131.
11. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
12. Ванадий в черной металлургии / П. П. Лякишев и др. М.: Металлургия, 1983.

13. **Черненко Е. В., Афанасьев Л. Ф. и др.** Воспламеняемость смесей окислов металлов с Al, Mg, С. Черноголовка, 1988. (Препр. / АН СССР. ИСМ, ОИХФ).
14. **Восстановление** окислов металлов алюминием / Ю. Л. Плинер, Ю. А. Игнатенко. М.: Металлургия, 1967.
15. **King B. W., Suber I. I.** Some properties of the oxides of vanadium and their compounds // J. Amer. Ceram. Soc. 1955. V. 38, N 9. P. 306–311.
16. **Михайленко Я. И.** Курс общей и неорганической химии. М.: Высш. шк., 1966.
17. **Чуркин А. С., Топорищев Г. А.** Диффузионная подвижность электронов в твердой и расплавленной V_2O_5 // Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессе восстановления металлов. М.: Наука, 1981. С. 9–11.
18. **Lambey J., Kikuchi C.** Spin resonance of V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} in $\alpha-Al_2O_3$ // Phys. Rev. 1960. V. 118, N 1. P. 71.
19. **Корчагин М. А., Подергин В. А.** Исследование химических превращений при горении конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 3. С. 48–53.
20. **Александров В. В., Корчагин М. А.** О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 5. С. 55–63.
21. **Шарипова Н. С., Ермолаев В. Н., Хан Ч. Г.** Исследование процессов, протекающих на границе между Cr_2O_3 и Al, методом электронной микроскопии // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 2. С. 46–50.
22. **Хайкин Б. И., Филоненко А. К., Худяев С. И.** Распространение пламени при протекании в газе двух последовательных реакций // Физика горения взрыва. 1968. Т. 4. С. 591–599.

*Поступила в редакцию 15/IV 1994 г.,
в окончательном варианте — 7/IV 1997 г.*
