

УДК 546

ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ CrO₃/AlN

С. Л. Силяков, В. И. Юхвид, В. А. Горшков, Т. И. Игнатьева,
Н. В. Сачкова, Н. Ю. Хоменко

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
ssl@ism.ac.ru

Экспериментально показана возможность горения смеси пероксида хрома с нитридом алюминия. Изучено влияние начального давления азота и соотношения реагентов на среднюю линейную скорость горения, а также на относительную потерю массы при горении смеси CrO₃/AlN. Определены концентрационные пределы скорости горения исследуемой смеси. Изучена микроструктура, фазовый и химический состав продуктов горения хромово- и нитридоалюминиевой смеси.

Ключевые слова: смесь оксида хрома с нитридом алюминия, волна горения, скорость и пределы горения.

DOI 10.15372/FGV20180205

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что оксинитриды алюминия могут использоваться для изготовления высокопрочной прозрачной керамики [1]. Наиболее часто оксинитриды и прозрачную керамику из них получают методами порошковой металлургии. Известны подходы к получению оксинитрида алюминия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2]. В работах авторов [3, 4] была показана возможность получения литых оксинитридов из смесей CrO₃/Al/AlN и Fe₂O₃/Al/AlN методами СВС-металлургии.

Для управления химическим и фазовым составом оксинитридов необходимо знать закономерности горения и механизм химического превращения в волнах горения. Настоящее исследование направлено на выяснение участия AlN в восстановлении CrO₃ в волне горения смеси CrO₃/Al/AlN и определение способности AlN выполнять функцию восстановителя.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве компонентов исходной смеси использовали порошки оксида хрома (VI) марки «чда», порошок нитрида алюминия (активность 96 %) с размером частиц 5 ÷ 20 мкм, по-

лученный в режиме СВС [4]. Порошки оксида хрома (VI) и нитрида алюминия перед экспериментом высушивали. Смеси CrO₃ с AlN помещали в кварцевые стаканчики диаметром 20 мм, высотой 60 мм, вручную уплотняли и сжигали в лабораторном реакторе с прозрачными окнами под давлением азота. Начальное давление азота меняли от 0.1 до 8 МПа. Смесь воспламеняли вольфрамовой спиралью. Масса исходной смеси составляла 25 г при плотности засыпки 1.6 ÷ 1.7 г/см³.

В экспериментах определяли среднюю линейную скорость горения (u) и относительную потерю массы смеси при горении (η), используя соотношения $u = h/t_b$, $\eta = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100$ %, где t_b — время горения слоя смеси, m_1 — масса исходной смеси, m_2 — масса продуктов горения, h — высота исходной смеси. Время горения определяли с помощью видеосъемки.

Подготовка к интегральному химическому анализу и рентгеновской дифрактометрии включает в себя измельчение всего образца до размера частиц менее 40 мкм, тщательное перемешивание до однородного состояния и последующий отбор проб. Химический анализ проводили методами классической аналитической химии, а фазовый состав определяли методом рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3 с применением Cu K α -излучения. Для идентификации фазового состава продуктов горения использовали банк

данных Powder Diffraction File (PDF2). Анализ микроструктуры и определение состава структурных составляющих продуктов синтеза выполняли на микроанализаторе JСХА-733 «Superprobe», JEOL.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Адиабатическую температуру горения смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ рассчитывали с использованием программы «Thermo» [5]. Содержание AlN в смеси (α) варьировали от 0.1 до 5 молей. Расчет показал, что с ростом содержания AlN температура горения проходит через максимум при $\alpha = 1$ и область реализации высоких температур достаточно узка (рис. 1). Максимальное возможное значение адиабатической температуры горения составляет 2800 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах установлено, что смесь $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ способна гореть в диапазоне $0.25 \leq \alpha < 4.0$. При $\alpha = 0.20$ и $\alpha = 4.0$ достигаются концентрационные пределы горения: после воспламенения и кратковременного горения смесь затухает. Горение сопровождается значительным задымлением объема реактора. Визуальные наблюдения выявили, что перед фронтом горения формируется зона более темного цвета по сравнению с цветом исходной смеси. Известно, что температура плавления исходного CrO_3 составляет $453 \div 475$ К [6]. Очевидно, что изменение цвета обусловлено образованием жидкого

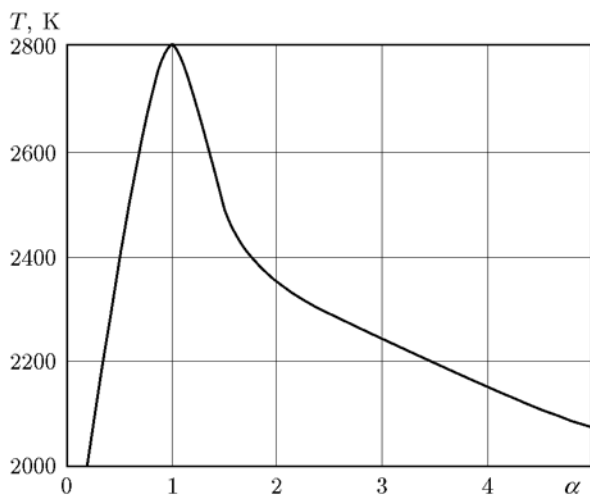


Рис. 1. Влияние молярной доли AlN в экзотермической смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ на расчетную температуру горения ($p_0 = 4$ МПа)



Рис. 2. Продукты горения смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ после горения (слева направо $\alpha = 1, 2, 3$)

оксида хрома и пропиткой порового пространства исходной смеси.

При горении высота образцов увеличивается на $6 \div 12$ %, а диаметр несколько уменьшается, поэтому после остывания продукт горения легко извлекается из кварцевого стаканчика (рис. 2).

С ростом содержания AlN в исходной экзотермической смеси в интервале $\alpha = 0.25 \div 3.75$ линейная скорость проходит через максимум (рис. 3). При этом потеря массы смеси уменьшается. Полученная зависимость для смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ характерна для горения экзотермических смесей термитного типа.

С ростом начального давления азота от 0.1 до 1 МПа скорость горения смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ возрастает, а относительная потеря массы сме-

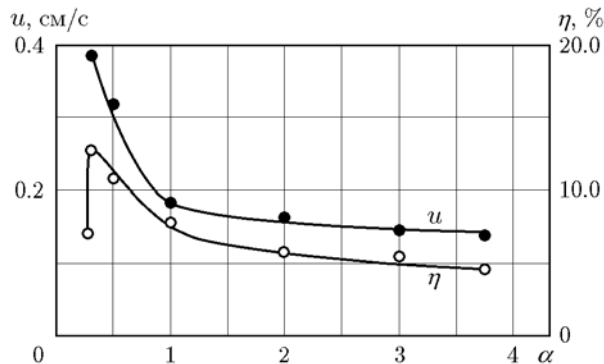


Рис. 3. Влияние молярной доли нитрида алюминия в исходной экзотермической смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$ на линейную скорость горения и потерю массы ($p_0 = 4$ МПа)

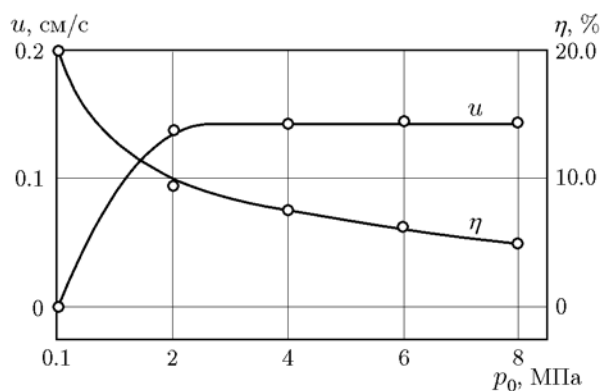


Рис. 4. Влияние начального давления азота на скорость горения и потерю массы в исходной смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$, $\alpha = 1$

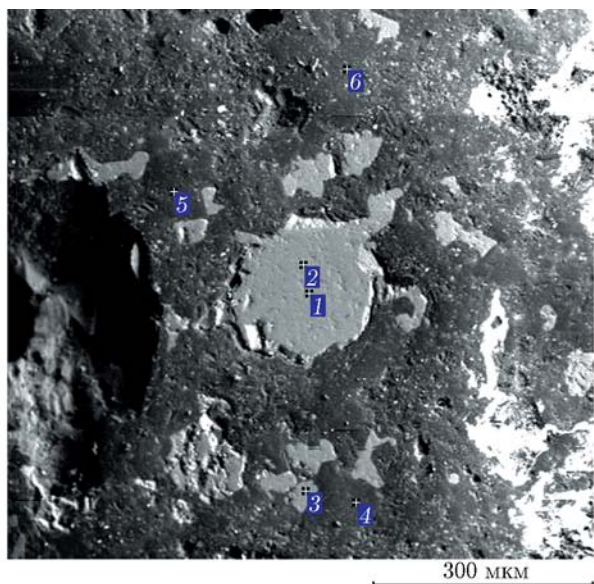


Рис. 5. Микроструктура синтезированного образца с локальным химическим составом. Исходная экзотермическая смесь: $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$, $\alpha = 1$

си уменьшается (рис. 4). При дальнейшем росте давления эти параметры меняются слабо. Из анализа шлифа продуктов горения смеси $\text{CrO}_3 + \text{AlN}$ (рис. 5) следует, что образец после горения имеет двухфазную структуру: в темной матрице распределены светлые металлоподобные включения различных форм и размеров, а также крупные поры.

На рентгенограмме продуктов горения смеси $\text{CrO}_3 + \text{AlN}$ (рис. 6) выявлено пять основных фаз: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CrN , Cr_2N и

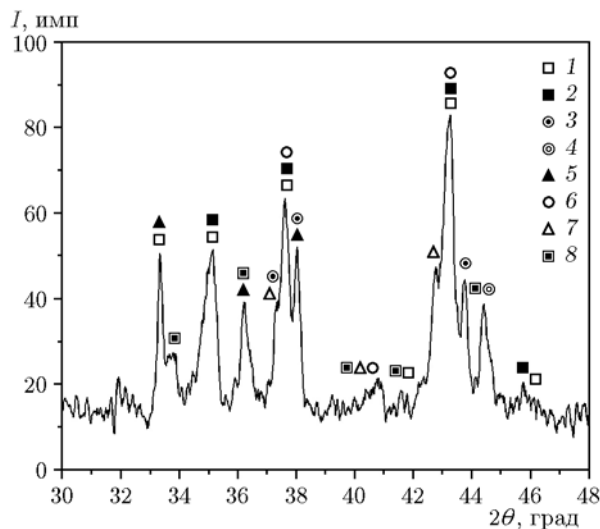


Рис. 6. Рентгенограмма продуктов горения смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$, $\alpha = 1$:

1 — Al_2O_3 , PDF № (10–173), 2 — $(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$, PDF № (51–1394), 3 — CrN , PDF № (65–6914), 4 — Cr , PDF № (06–0694), 5 — AlN , PDF № (25–1133), 6 — Cr_2N , PDF № (79–2159), 7 — Cr_2N , PDF № (35–0803), 8 — Cr_2O , PDF № (38–1479)

Таблица 1

Элементный состав структурных составляющих продуктов горения смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$, $\alpha = 1$

Зона на рис. 5	N	O	Al	Cr	Фазы
	%				
1	15.5	4.8	0.1	79.7	Cr—O—N
2	11.1	7.0	0.1	81.8	Cr—O—N
3	16.2	18.8	10.1	54.9	Cr—Al—O—N
4	3.0	52.0	42.4	2.6	Al—O
5	3.3	58.9	37.0	0.3	Al—O
6	3.6	31.6	32.7	32.2	Al—Cr—O

$(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$. Результаты микроанализа хорошо коррелируют с данными рентгенографии (табл. 1). Темная матрица содержит главным образом Al и O (зоны 4, 5) или Al, Cr и O (зона 6), светлые включения — Cr и N (зоны 1, 2) или Cr, Al, N и O (зона 3).

Интегральный элементный состав исходной смеси ($\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$, $\alpha = 1, 2, 3$) и продуктов ее горения приведен в табл. 2. Видно, что расчетные и экспериментальные значения концентраций Cr, Al и O в исходной смеси и продуктах горения близки. Существенное разли-

Таблица 2
Элементный состав исходной смеси и конечных продуктов горения смеси $\text{CrO}_3 + \alpha\text{AlN}$

α	O, %		N, %		Cr, %		Al, %	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
1	34.0	35.0	10.0	0.7	37.0	40.2	19.0	24.1
2	26.0	28.8	15.0	2.7	29.0	33.9	30.0	34.6
3	22.0	25.2	19.0	7.9	23.0	27.7	36.0	39.2

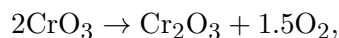
чие отмечается по содержанию азота. Максимальное отличие 14.3 раза зафиксировано при $\alpha = 1$. Очевидно, что это связано с удалением азота из смеси при горении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

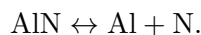
Ранее для описания горения систем на основе CrO_3 и Al была предложена модель [7], учитывающая следующие основные стадии: плавление CrO_3 с разложением на Cr_2O_3 и O_2 и высокоэкзотермические реакции Al с O_2 и Cr_2O_3 .

В данном исследовании вместо алюминия использовался нитрид алюминия. Исходя из результатов экспериментов (см. рис. 5), результатов рентгенофазового анализа (см. рис. 6), данных табл. 1 и справочных данных можно представить следующую многостадийную схему химического превращения исходной смеси в конечные продукты в волне горения.

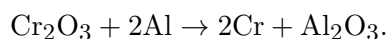
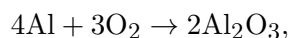
Температура в волне горения повышается от комнатной до 2800 К. При $T = 453 \div 475$ К происходят плавление и разложение CrO_3 [6]:



при более высокой температуре — плавление и диссоциация AlN:



Во фронте горения алюминий взаимодействует с кислородом и оксидом хрома, что сопровождается большим тепловыделением, которое обеспечивает образование двухфазной структуры:



Оксидные продукты образуют матрицу (Al_2O_3 , $(\text{Al}_{0.9}\text{Cr}_{0.1})_2\text{O}_3$, Cr_2O), в которой распределены частицы, включающие в себя

металлические и керамические продукты Cr, CrN, AlN, Cr_2N (см. рис. 5, 6, табл. 1). Дефицит кислорода и азота в продуктах горения (см. табл. 2), очевидно, обусловлен тем, что при горении происходит их удаление из реагирующей смеси в объем реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что AlN является достаточно активным восстановителем, способным обеспечить горение его смесей с CrO_3 . Этот факт необходимо учитывать при изучении горения смеси $\text{CrO}_3/\text{Al}/\text{AlN}$ и других аналогичных термитных смесей, содержащих AlN. Изучены закономерности горения смеси CrO_3/AlN . Предложена модель химического превращения смеси, включающая в себя плавление CrO_3 с разложением на Cr_2O_3 и O_2 , частичную диссоциацию AlN, высокоэкзотермические реакции Al с O_2 и Cr_2O_3 с образованием Al_2O_3 и Cr, взаимодействие C и N с образованием нитрида хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. McCauley J. W., Patel P., Chen M., Gilde G., Strassburger E., Paliwal B., Ramesh K. T., Dandekar D. P. AlON: A brief history of its emergence and evolution // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — N 29. — P. 223–236.
2. Zientara D., Bucko M., Lis J. AlON-based materials prepared by SHS technique // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — V. 27. — N 2–3. — P. 775–779.
3. Горшков В. А., Тарасов А. Г., Юхвид В. И. Автоволновой синтез литых оксинитридов алюминия с высоким содержанием алюминия // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 4. — С. 51–56.
4. Силяков С. Л., Горшков В. А., Юхвид В. И. Влияние давления азота и содержания алюминия в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ на горение и формирование химического состава продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 4. — С. 63–67.

5. **Shiryaev A.** Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // Intern. J. SHS. — 1995. — V. 4, N 4. — P. 351–362.
6. **Лидин Р. А., Андреев Л. Л., Молочко В. А.** Константы неорганических веществ: справочник. — М.: Дрофа, 2006.
7. **Yukhvid V. I., Maklakov S. V., Zhirkov P. V., Gorshkov V. A., Timokhin N. N., Dovzhenko A. Y.** Combustion synthesis and structure formation in a model Cr—CrO₃ self-propagating high-temperature synthesis system // J. Mater. Sci. — 1997. — V. 32. — P. 1915–1924.

*Поступила в редакцию 4/IV 2017 г.,
в окончательном варианте — 27/VI 2017 г.*
