

## МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ ВаО И МоО<sub>3</sub> В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

А. Ю. Постников, П. И. Гаврилов, А. И. Тарасова

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров

Приведены результаты экспериментального исследования механизма взаимодействия оксидов ВаО и МоО<sub>3</sub> в волне горения. Показано, что необходимой стадией взаимодействия является сублимация МоО<sub>3</sub>. На основании термографического и рентгенофазового анализов предложена схема стадийного взаимодействия оксидов, где важную роль играет образование неустойчивой промежуточной фазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно [1, 2], что взаимодействие некоторых оксидов может протекать в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В настоящее время сведения о механизме и кинетике взаимодействия оксидов в волне горения ограничиваются сравнительно небольшим числом работ [3–5]. В работе [4] на примере системы  $PbO_2 + WO_2$ , которая выбрана авторами [4] в качестве модельной для данной группы оксидов, были получены первые сведения о макростадиях процесса взаимодействия оксидов. Специфика взаимодействия в этой системе связана с неизбежным участием газовой фазы на промежуточных стадиях, так как температура разложения одного из реагентов ниже температуры горения. Позднее [5] были обнаружены системы  $nMO + ЭО_3$  (где М — Ва или Sr; Э — W или Mo), не укладывающиеся в обычную схему взаимодействия реагентов в режиме горения: окислитель + восстановитель. В работе [5] высказано предположение, что в таких системах решающую роль в ускорении экзотермических реакций, которые приводят к возникновению фронта горения, играют жидкие расплавы, появляющиеся из-за образования низкоплавких эвтектик с участием гидроксидов (карбонатов). Предложенная схема суммарно-экзотермической реакции в расплаве с участием гидроксидов и карбонатов отражает возможный механизм воспламенения (локальный характер инициирования) или самовоспламенения, когда образец смеси однородно прогревается по всему объему. Однако, взаимодействие оксидов в волне горения, т. е. после перехода от воспламенения к развитому горению конденсированного вещества, может протекать и по иному механизму при достижении темпе-

ратуры разложения или сублимации одного из реагентов.

Цель настоящей работы — изучение механизма взаимодействия оксидов в волне горения и анализ роли промежуточных продуктов и стадий. Объектом исследования выбрана система ВаО–МоО<sub>3</sub>. Она интересна тем, что:

1) СВС реализуется в смесях оксидов, для которых адиабатическая температура горения  $T_{ad} \leq 1300$  К, что не согласуется с ранее выведенным эмпирическим правилом [6]: горение реализуется в системах с  $T_{ad} = 1600 \div 1700$  К, которому подчиняется подавляющее большинство исследованных смесей оксидов [3];

2) МоО<sub>3</sub> представляет собой легко возгорающийся при сравнительно невысоких температурах оксид, следствием чего может явиться участие газовой фазы на промежуточных стадиях взаимодействия оксидов;

3) взаимодействие по схеме  $VaO + MoO_3 \rightarrow VaMoO_4$  соответствует реакции, которая идет без изменения степени окисления атомов элементов, входящих в состав исходных веществ, что отвечает возможности осуществления СВС в новом классе твердофазных реакций, механизм которых практически не изучен.

### МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Горение составов изучали на цилиндрических образцах диаметром 20 мм и высотой 15 ÷ 20 мм. Образцы прессовали в металлические стаканчики с толщиной стенки 5 мм, заглушенные с одного торца. Со стороны открытого торца металлической трубки размещалось поджигающее устройство с мостиком накаливания. С противоположного торца трубки через специальное уплотнение вводили термopару для измерений максимальной температу-

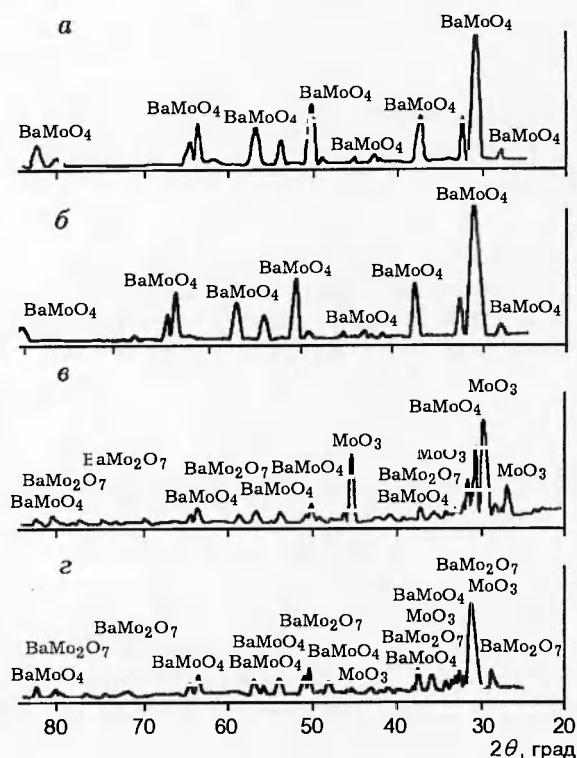


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, синтезированных по схеме:

- а —  $\text{BaO} + \text{MoO}_3$  — локальное воспламенение,  
 б —  $\text{BaO} + \text{MoO}_3$  — самовоспламенение,  
 в —  $\text{BaO} + 2\text{MoO}_3$  — локальное воспламенение,  
 з —  $\text{BaO} + 2\text{MoO}_3$  — самовоспламенение

ры во фронте горения. В качестве термодатчика использовали вольфрамрениевую термопару ВР 5/20 с диаметром проволоки 40 мкм. Сигнал от термопары регистрировался шлейфовым осциллографом. Линейную скорость горения определяли по временной разности от момента подачи напряжения на мостик накаливания до момента срабатывания термопары. Процессы, протекающие в смеси при повышении температуры, исследовали методом дифференциального термографического анализа (ДТА). Фазовый состав продуктов горения определяли на рентгеновской установке ДРОН-1,5. Удельное газовыделение исследуемых составов измеряли в режиме самовоспламенения в стеклянной вакуумной установке. В работе использовались  $\text{BaO}$  марки «о.с.ч.» по ТУ 6-09-03-357-74 и  $\text{MoO}_3$  марки «ч» по ВТУ 9-0-48. С целью удаления влаги исходный порошок  $\text{BaO}$  дополнительно подвергали термовакуумной обработке при  $T = 400$  К. Составы готовили в шаровой

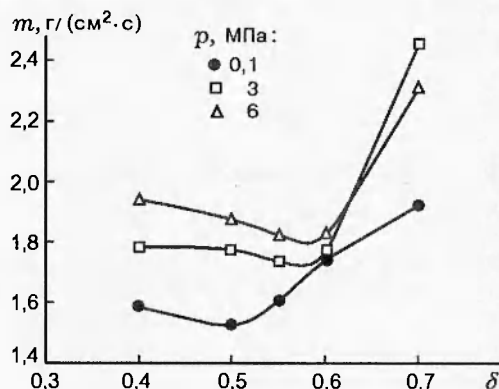


Рис. 2. Зависимость скорости горения смеси  $\text{BaO} + \text{MoO}_3$  от относительной плотности

мельнице в среде аргона путем перемешивания исходных компонентов  $\text{BaO}$  и  $\text{MoO}_3$  в мольном соотношении 1:1 и 1:2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных в режиме СВС по схеме  $\text{BaO} + \text{MoO}_3$ , свидетельствует об образовании однофазного продукта — молибдата бария  $\text{BaMoO}_4$  (рис. 1,а). Температура горения свежеприготовленной стехиометрической смеси  $\text{BaO} + \text{MoO}_3$  равна 1050 К, что указывает на возможность участия газовой фазы на промежуточных стадиях взаимодействия оксидов, так как известно [7], что  $\text{MoO}_3$  начинает испаряться при  $T \approx 770$  К, а уже при  $T = 870$  К сублимация становится заметной. Основным процессом перехода  $\text{MoO}_3$  из конденсированного состояния в газообразное является не диссоциация, а возгонка  $\text{MoO}_3$  [8, 9]. Поскольку  $\text{MoO}_3$  возгоняется без разложения, можно говорить о присутствии газообразного  $\text{MoO}_3$  в волне горения.

Экспериментальным признаком участия образующихся газов в процессах, протекающих в волне горения, может служить характерная зависимость скорости горения от давления инертного газа и плотности исходной шихты. На рис. 2 изображена зависимость массовой скорости  $m$  горения стехиометрической смеси  $\text{BaO} + \text{MoO}_3$  от относительной плотности  $\delta$ . В области малых значений  $\delta$  массовая скорость горения увеличивается при уменьшении плотности, что возможно при проникновении нагретого газа в поры свежего вещества, т. е. при

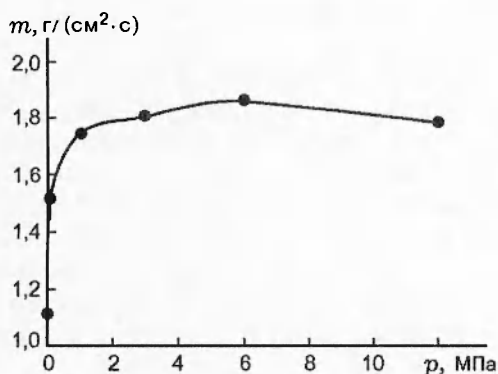


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления инертного газа

наличия конвективной теплопередачи. Причем начало роста массовой скорости горения при уменьшении  $\delta$  отмечается при достаточно малом значении  $\delta$ , которое, как видно из рис. 2, тем меньше, чем ниже давление, что объясняется сильной зависимостью от давления скорости фильтрации газов в поры слоя.

Полученная зависимость скорости горения от давления инертного газа (рис. 3) обычна для пиротехнических смесей [10]. Повышение давления при проникновении газов в поры свежего вещества увеличивает скорость их фильтрации. Об участии образующихся газов в процессе взаимодействия ВаО и МоО<sub>3</sub> свидетельствует значительное различие скоростей горения в вакууме и при нормальном давлении (см. рис. 3), а также неэквидистантный характер левых ветвей кривых, приведенных на рис. 2. Следует, однако, отметить, что причиной появления газовой фазы может быть как сублимация МоО<sub>3</sub>, так и наличие в исходных веществах газовых примесей, выделяющихся в процессе горения. Последние могут играть роль транспортного агента и теплоносителя. Наличие газовой фазы в волне горения, а также ее активное участие на одной из стадий взаимодействия оксидов подтверждает эффект газопоглощения, отмеченный при определении удельного газовыделения в режиме самовоспламенения. Так, максимальное значение газовыделения — 20 см<sup>3</sup>/г смеси, минимальное значение, зафиксированное по истечении 1 ÷ 3 с после самовоспламенения, равно 8 ÷ 10 см<sup>3</sup>/г. При дальнейшем нагреве образца смеси и последующем его остывании давление газовой фазы, соответствующее значению минимального газовыделения, практически постоянно.

Исследование методом ДТА образцов стехиометрической смеси ВаО + МоО<sub>3</sub> показало, что в зависимости от различных факторов взаимодействия оксидов в режиме СВС при равномерном прогреве всего объема смеси на воздухе может протекать в двух основных режимах.

1. Для свежеприготовленной смеси самовоспламенение (тепловой взрыв) наблюдается уже при  $\sim 600$  К, при дальнейшем нагреве образца каких-либо экзотермических эффектов не отмечено. По данным рентгенофазового анализа (РФА) в этом случае образуется ВаМоО<sub>4</sub> (см. рис. 1,б). Причем рентгенограммы образцов ВаМоО<sub>4</sub>, синтезированных в результате осуществления горения при локальном действии источника энергии (см. рис. 1,а) и в режиме самовоспламенения (рис. 1,б), практически идентичны.

2. В случае предварительной выдержки свежеприготовленной смеси на воздухе в течение 4 ÷ 8 ч наблюдаются три явных экзотермических эффекта: первый — в интервале  $T = 600 \div 615$  К, второй и третий — соответственно при  $T = 730$  и  $790$  К. Согласно проведенному рентгенофазовому анализу образцов, полученных в области указанных температур, при  $T \approx 600$  К начинает образовываться ВаМоО<sub>4</sub>, что соответствует началу твердофазного взаимодействия оксидов по схеме ВаО + МоО<sub>3</sub> → ВаМоО<sub>4</sub>. Следующий экзотермический процесс связан с интенсификацией взаимодействия оксидов в результате испарения МоО<sub>3</sub>, что приводит к образованию ВаМо<sub>2</sub>О<sub>7</sub> наряду с ВаМоО<sub>4</sub>. Дальнейшее повышение температуры до 790 К вызывает самовоспламенение состава, после чего полученный образец однофазен и соответствует ВаМоО<sub>4</sub>. Отсутствие самовоспламенения на ранней стадии взаимодействия оксидов при  $T \sim 600$  К объясняется образованием гидроксида и карбоната на поверхности частиц ВаО (ввиду его высокой гигроскопичности), следствием чего является понижение теплового эффекта реакции и температуры горения состава. Примерно такая же картина (три области экзотермического взаимодействия) наблюдается и в случае равномерного нагрева свежеприготовленной смеси при непрерывном вакуумировании системы, что возможно при удалении активного газообразного реагента из зоны реакции. Следует отметить, что при выдержке смеси на воздухе более суток эффект самовоспламенения может вообще исчезнуть. В этом случае зафиксиро-

вано экзотермическое взаимодействие, не приводящее к тепловому взрыву и заканчивающееся незначительным эндотермическим процессом при  $T = 925$  К, что соответствует температуре плавления  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$  [11].

Итак, образование димолибдатной фазы в области температур, соответствующих началу сублимации  $\text{MoO}_3$ , указывает на активное участие газообразного  $\text{MoO}_3$  на промежуточной стадии взаимодействия  $\text{BaO}$  и  $\text{MoO}_3$ , взятых в мольном соотношении 1:1. В этом случае перенос  $\text{MoO}_3$  через газовую фазу обеспечивает необходимую для образования  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$  концентрацию реагентов, которая в других случаях в твердых веществах маловероятна из-за пространственного разделения частиц и малой площади контакта между ними. Отсутствие  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$  в конечном продукте (см. рис. 1,а,б) свидетельствует о его важной роли как промежуточного продукта, участвующего во взаимодействии с  $\text{BaO}$  с образованием термодинамически выгодного продукта  $\text{BaMoO}_4$  по схеме:  $\text{BaMo}_2\text{O}_7 + \text{BaO} \rightarrow 2\text{BaMoO}_4$ . Необходимо отметить, что при изучении возможности осуществления СВС в системе  $\text{BaO} + 2\text{MoO}_3$  было показано, что основными продуктами взаимодействия оксидов являются  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$  и  $\text{BaMoO}_4$  (см. рис. 1,в,г). В отличие от режима самовоспламенения (см. рис. 1,з), при локальном иницировании исходной смеси (см. рис. 1,е) в конечном продукте зафиксировано большее количество  $\text{BaMoO}_4$ , соответственно и  $\text{MoO}_3$ , что связано с достижением температуры разложения  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$  (экспериментально определенная температура горения смеси  $\text{BaO} + 2\text{MoO}_3$  равна 950 К) и быстрым охлаждением образца, в результате чего в меньшей степени реализуются условия для обратного образования  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$ . Следовательно, при необходимой концентрации оксидов в волне горения возможно образование  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$ .

Итак, можно сделать вывод, что на стадии гетерогенного взаимодействия  $\text{BaO}$  (тв) +  $\text{MoO}_3$  (г) образуется промежуточный продукт  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$ , который плавится с разложением при  $T = 925$  К. Необходимая для этого избыточная концентрация  $\text{MoO}_3$  около частиц  $\text{BaO}$  создается благодаря сублимации и возможной полимеризации  $\text{MoO}_3$  (известно, что  $\text{MoO}_3$  в газовой фазе образует сложные полимеры  $(\text{MoO}_3)_n$ , где  $n = 1 \div 5$  [8]), а также благодаря газофазному транспорту к поверхности  $\text{BaO}$ . В пользу образования промежуточного

продукта в волне горения при локальном воспламенении указывает и тот факт, что методом РФА в зоне прогрева смеси, в случае ее недогорания, зафиксированы следы  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$ . Таким образом, стадией, предшествующей взаимодействию оксидов в волне горения, является сублимация  $\text{MoO}_3$ . Появление в системе газовой фазы приводит к тому, что иницирующей реакцией в волне горения становится реакция  $\text{BaO}$  с газообразным  $\text{MoO}_3$ . Гетерогенное взаимодействие оксидов с участием газовой фазы интенсифицирует процесс за счет снятия кинетических затруднений — увеличение площади контакта между реагентами, перенос  $\text{MoO}_3$  через газовую фазу к поверхности частиц  $\text{BaO}$  с последующим получением молибдата бария через образование неустойчивой промежуточной фазы  $\text{BaMo}_2\text{O}_7$ . При этом осуществляется односторонний массоперенос  $\text{MoO}_3$  путем его поверхностной и граничной диффузии через рыхлый поликристаллический слой продуктов реакции. В дальнейшем взаимодействие оксидов лимитируется скоростью диффузионных процессов в толще продукта.

На основании полученных данных можно предложить следующую схему взаимодействия оксидов  $\text{BaO}$  и  $\text{MoO}_3$  в волне горения.

1.  $\text{MoO}_3$  (тв)  $\rightarrow$   $\text{MoO}_3$  (г) (сублимация  $\text{MoO}_3$  — фактор, достаточный для поддержания экзотермического взаимодействия в режиме самораспространения).

2.  $n\text{MoO}_3 \rightarrow (\text{MoO}_3)_n$  — полимеризация  $\text{MoO}_3$  в газовой фазе.

3. Перенос  $\text{MoO}_3$  к поверхности  $\text{BaO}$  через газовую фазу (по мере образования сплошного слоя твердого продукта на поверхности частиц  $\text{BaO}$  реакция переходит в диффузионную область).

4.  $2(\text{MoO}_3)_n + n\text{BaO} \rightarrow n\text{BaMo}_2\text{O}_7$ , где  $n = 1 \div 5$ , — стадия взаимодействия оксидов с образованием термически нестойкого димолибдата бария.

5.  $\text{BaMo}_2\text{O}_7 + \text{BaO} \rightarrow 2\text{BaMoO}_4$  — суммарно-экзотермическое взаимодействие, складывающееся из разложения промежуточного продукта при  $T = 925$  К по схеме  $\text{BaMo}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{BaMoO}_4 + \text{MoO}_3$  и последующего взаимодействия  $\text{BaO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{BaMoO}_4$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Болдырев В. В., Александров В. В., Новиков Н. П., Смирнов В. И. О горении в смесях окислов // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 2. С. 395–397.

2. Новиков Н. П., Александров В. В. и др. Об осуществлении горения в смесях окислов // V Всесоюз. совещание по физико-химическому анализу: Тез. докл. М.: Наука, 1976.
3. Болдырев В. В., Новиков Н. П., Александров В. В., Смирнов В. И. Процессы СВС с участием кислородосодержащих соединений // Физическая химия окислов металлов. М.: Наука, 1981.
4. Александров В. В., Смирнов В. И., Болдырев В. В. О стадийности реагирования двуокиси свинца с двуокисью вольфрама в режиме горения // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 3. С. 53–58.
5. Александров В. В., Смирнов В. И. О горении необычных смесей окислов // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 4. С. 153–154.
6. Мержанов А. Г. Проблемы технологического горения // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка: ОИХВ АН СССР, 1975. С. 19.
7. Окисление металлов / Под редакцией Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1969. Т. II.
8. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия, 1969.
9. Пашенкин А. С., Фирсова Л. П. Давление пара соединений. М.: МГУ, 1958.
10. Бахман Н. Н., Беляев А. Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
11. Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990.

*Поступила в редакцию 21/VII 1998 г.,  
в окончательном варианте — 5/I 1999 г.*