

## КОНКУРИРУЮЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$

А. Г. Тарасов, В. А. Горшков, В. И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
aleksei\_tarasov@mail.ru

Изучены закономерности горения смеси термитного типа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \gamma\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Определены пределы жидкофазного горения и сепарации оксидной и металлической фаз в конечных продуктах. Показано, что оксид хрома слабо конкурирует с оксидом железа в окислительно-восстановительной реакции с алюминием и участвует, главным образом, в формировании оксидной фазы.

Ключевые слова: горение, термитная смесь, химические превращения, конкурирующие реакции, полнота восстановления, фазоразделение.

При горении многокомпонентных высокоэкзотермических систем термитного типа в волнах горения протекают параллельные конкурирующие химические превращения. Полнота химического превращения компонентов в этих реакциях в общем случае определяется термодинамическими и кинетическими факторами. В случае жидкофазного горения (температура горения превышает температуру плавления исходных компонентов и продуктов горения) полнота превращения в значительной мере определяется временем контакта металлических и оксидных реагентов, которое ограничено процессом их сепарации под действием гравитации [1–3]. Управление химическим превращением дает возможность формировать химический и фазовый составы оксидного и металлического слоев, получать полезные для практики материалы и решать ряд прикладных задач.

В данной работе на примере горения системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \gamma\text{Cr}_2\text{O}_3$  изучены закономерности формирования фазового и химического составов конечных продуктов ( $\gamma$  — стехиометрический коэффициент). Большое внимание в исследовании уделено конкуренции реакций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с  $\text{Al}$  в условиях его дефицита, а также определению пределов горения и фазоразделения, формированию макро- и микроструктуры литых продуктов горения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  марки «ч» и  $\text{Al}$  марки АСД-4. Смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм, высотой 50 мм или в графитовых цилиндрических формах диаметром 40 мм, высотой 100 мм. Масса смесей в первом случае составляла 20 г, во втором варьировалась от 100 до 200 г. Эксперименты проводили в бомбе постоянного давления, в среде азота при начальном давлении 4 МПа. В экспериментах варьировали массовое содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ) при стехиометрическом соотношении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}$ :  $\alpha = \gamma\mu_3/(\mu_1 + 2\mu_2 + \gamma\mu_3)$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  и  $\mu_3$  — молекулярные массы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  соответственно.

В опытах вели визуальное наблюдение за процессом горения, а также осуществляли его видеосъемку. Конечные продукты исследовали методами рентгенофазового, химического и локального рентгеноспектрального анализов. Среднюю линейную скорость горения ( $u$ ) рассчитывали из отношения высоты смеси к времени горения (для медленно горящих смесей) или по материалам видеосъемки. Потерю массы при горении за счет диспергирования ( $\eta_1$ ), полноту извлечения металлического продукта из исходной смеси ( $\eta_2$ ) и относительную массу оксидного слоя ( $\eta_3$ ) рассчитывали по формулам:  $\eta_1 = (M_0 - M_{pr})/M_0$ ,  $\eta_2 = M_2/M_0$ ,  $\eta_3 = M_3/M_0$ , где  $M_0$  — начальная масса смеси,  $M_{pr}$  — конечная масса продуктов горения,  $M_2$  — масса металлического слитка,  $M_3$  — масса оксидного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32859).

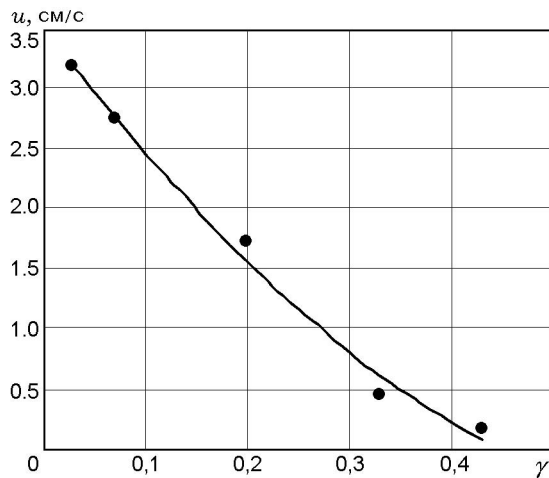


Рис. 1. Влияние содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \gamma\text{Cr}_2\text{O}_3$  на скорость горения

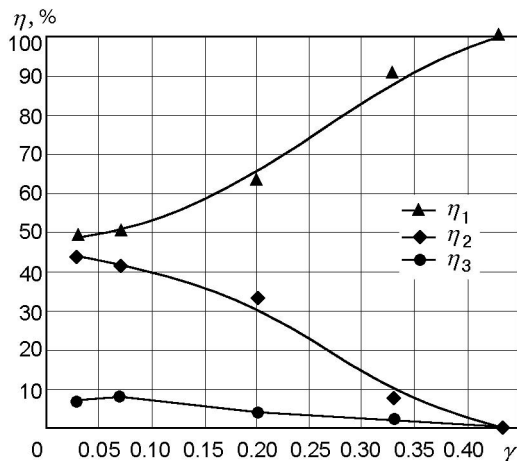


Рис. 2. Влияние содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной смеси на полноту диспергирования ( $\eta_1$ ) и полноту выхода металлической ( $\eta_2$ ) и оксидной ( $\eta_3$ ) фаз в слиток

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования показали, что при малом содержании оксида хрома в исходной смеси горение происходит с плоским фронтом в стационарном режиме. С увеличением коэффициента  $\gamma$  режим горения становится нестационарным, фронт искривляется, а при достаточно большом содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной смеси ( $\gamma = 0.43$ ) достигается предел горения, при этом скорость горения монотонно уменьшается (рис. 1). В зависимости от соотношения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной смеси продукты горения получают либо в виде слитка (два слоя: верхний —

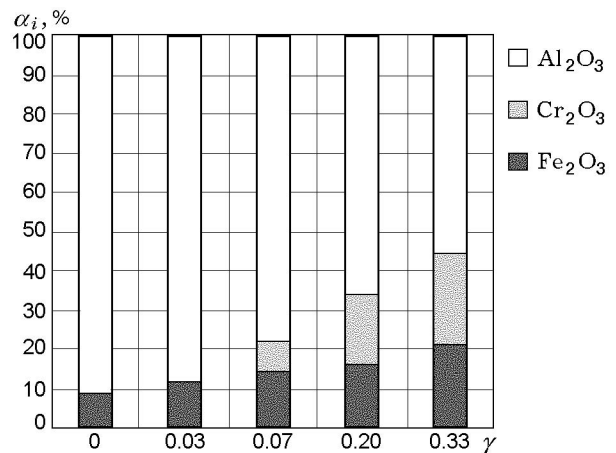


Рис. 3. Влияние содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной смеси на химический и фазовый составы оксидной фазы

оксидный, нижний — металлический), либо в виде спека, в котором оксидная и металлическая фазы перемешаны между собой. С ростом массовой доли  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной смеси потеря массы в области горения монотонно уменьшается, полнота выхода металлической фазы в слиток вначале не меняется, а затем быстро уменьшается; тенденция изменения массы шлакового слоя с ростом массовой доли  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  носит противоположный характер (рис. 2). Существует достаточно широкая область значений соотношения реагентов ( $\gamma = 0.03 \div 0.2$ ), в которой происходит четкое разделение оксидной и металлической фаз, а выход металлической фазы близок расчетному. В этом случае шлаковый слой состоит практически из оксидных продуктов.

При анализе состава оксидной и металлической фаз основное внимание уделялось этой области. По данным химического, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов оксидная фаза представляет собой твердый раствор оксида хрома и железа в корунде. Соотношение оксидов определяется составом исходной смеси (рис. 3). Металлическая фаза содержит, главным образом, железо и хром.

Из анализа экспериментальных данных следует, что в волне горения протекают конкурирующие химические превращения: 1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  и 2)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ . Во всех восстановительных реакциях более активным является оксид железа (относительная глубина

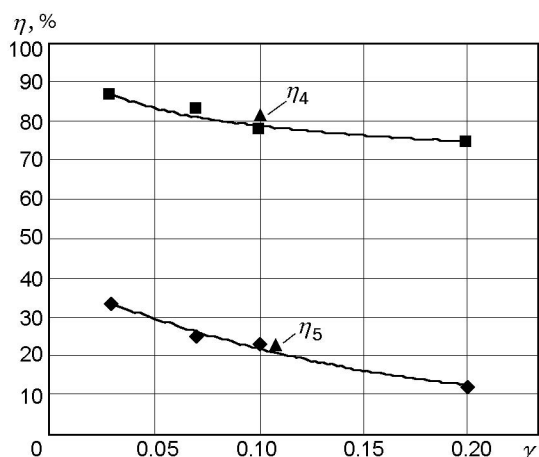


Рис. 4. Влияние содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной смеси на относительную глубину химического превращения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\eta_4$ ) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\eta_5$ )

Влияние содержания оксида хрома на температуру горения и равновесный состав продуктов горения смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \gamma\text{Cr}_2\text{O}_3$

$\gamma$	$T_r, \text{K}$	$a_{\text{Fe}}$	$a_{\text{Cr}}$	$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
0.04	3 380	0.5083	0	0.0277	0	0.4640
0.011	3 235	0.4848	0	0.0726	0	0.4426
0.16	3 139	0.4694	0	0.1022	0	0.4285
0.35	2 822	0.4186	0	0.1993	0	0.3821

превращения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  существенно превышает относительную глубину превращения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), что видно из рис. 4, где  $\eta_4 = 1 - M_4/M_{4,0}$ ,  $\eta_5 = 1 - M_5/M_{5,0}$ ,  $M_4$  — масса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в продуктах горения,  $M_{4,0}$  — масса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исходной смеси,  $M_5$  — масса  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в продуктах горения,  $M_{5,0}$  — масса  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной смеси. Массу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в конечных продуктах рассчитывали по данным химического, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, а массу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в

исходной смеси брали из экспериментальных данных.

Из термодинамического расчета по программе «Термо» (см. таблицу) следует, что в интервале  $\gamma = 0.03 \div 0.2$  температура горения монотонно уменьшается, полнота восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равна единице, а полнота восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — нулю. Результаты расчета хорошо соответствуют поведению зависимостей скорости горения (см. рис. 1) и фазоразделения (см. рис. 2) от  $\gamma$ , но противоречат данным химического анализа (см. рис. 3 и 4). Можно предположить, что это является результатом ограничения времени взаимодействия реагентов из-за быстрого фазоразделения и охлаждения, а также вследствие того, что в программе «Термо» растворы считались идеальными [4]. Поэтому состояние равновесия продуктов горения в экспериментах не достигалось.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Юхвид В. И., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 3. С. 30–32.
2. 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.
3. Симонян А. В., Горшков В. А., Юхвид В. И. Горение системы NiO—Al под давлением газа // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 20–24.
4. Тараканов А. Ю., Ширяев А. А., Юхвид В. И. Фазовые превращения в высококалорийных гетерогенных системах окисел — восстановитель — неметалл // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 3. С. 68–74.

Поступила в редакцию 9/III 2005 г.