

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТА МАРГАНЦА

С. М. Бусурин, Ю. Г. Морозов, М. В. Кузнецов, С. Г. Бахтамов,  
М. Л. Чернега

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

На примере синтеза феррита марганца показано, что электрическое поле в зависимости от напряженности и направления его приложения вызывает заметное изменение параметров гетерогенного горения. Рассмотрены возможные причины, объясняющие протекание процесса фронтального горения исходной смеси в электрическом поле.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, волна горения, перхлорат натрия, феррит марганца, электрическое поле.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений получения новых неорганических материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является применение внешних физических полей электромагнитной природы [1].

К настоящему времени известно значительное количество экспериментальных исследований, посвященных особенностям СВС широкого круга неорганических материалов в условиях пропускания через исходную шихту переменного тока промышленной частоты (см., например, [2, 3]). В этих работах влияние электрического поля на процесс обычно связывают с появлением дополнительного к химическому источнику тепла — за счет джоулева разогрева образца, что позволяет обеспечивать устойчивый режим гетерогенного горения даже в слабозкотермических системах [4]. И хотя теоретические исследования тепловых аспектов воздействия электрического поля на процесс СВС начаты еще в работах [5, 6], до настоящего времени не существует полной картины подобного явления.

Особый интерес вызывает роль нетепловых факторов воздействия электрического поля на процесс СВС [7, 8]. В известных теорети-

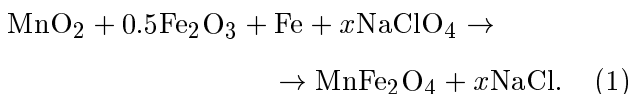
ческих моделях СВС рассматриваются некоторые механизмы нетеплового воздействия такого постоянного электрического поля на диффузионное движение исходных и промежуточных компонентов [9, 10], а также предлагается использование постоянного электрического поля в качестве параметра, управляющего составом конечного СВС-продукта. Однако экспериментальные исследования в данном направлении все еще находятся в начальной стадии, хотя выяснение подобных механизмов представляет собой значительный научный интерес.

Изучение влияния различных физических воздействий на процессы синтеза актуально и для практики создания материалов с заданными свойствами. Известно, например, что применение постоянного магнитного поля в процессе СВС ряда функциональных магнитных материалов (ферритов) существенно меняет не только параметры процесса, но и свойства получаемых материалов [11]. Влияние же постоянного электрического поля на подобные процессы до сих пор практически не изучалось. В настоящей работе исследуется влияние электростатического поля на параметры процесса гетерогенного горения с конденсированными продуктами химической реакции на примере СВС феррита марганца ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез феррита марганца проводился по следующей схеме:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 02-03-81014-Бел2002а) и Фонда Президента РФ (МД-216.2003.03).



В качестве горючего использовался порошок железа марки Р-10, а основным окислителем служил кислород, выделяющийся при разложении перхлората натрия, содержание которого в исходной смеси задается параметром  $x$ . Продуктом разложения перхлората, кроме кислорода, является также хлорид натрия. Последний не участвует в основной реакции (1) и может оставаться в продуктах синтеза в виде примеси, которая легко вымывается при последующей обработке.

Порошки исходных компонентов (квалификации «ч» и «ч.д.а») в заданном количестве смешивались в планетарной мельнице Laborette 5 фирмы FRITSCH (ФРГ) в течение 40 мин с применением стальных размалывающих шаров и стаканов. После смешения шихты синтез образцов (насыпной плотности) массой  $\approx 12$  г проводился в кварцевых лодочках размером  $20 \times 15 \times 15$  мм. Горение инициировалось спичкой. Измерение максимальной температуры и скорости горения осуществлялось термопарным методом. В работе использовались хромель-алюмелевые «уголковые» проволочные термопары диаметром 0.2 мм. Скорость горения измерялась по сигналу от двух термопар, установленных на базовом расстоянии. Термопары вводились в образец сверху непосредственно перед синтезом на глубину  $\approx 5$  мм. Сигнал термопар записывался с помощью двухкоординатного потенциометра Endim 622.01.

Для проведения эксперимента в постоянном электрическом поле использовался bipolarный регулируемый источник питания с максимальным напряжением до 11 кВ. Образец помещался между двумя медными пластинами (без непосредственного контакта с ними) размером  $150 \times 150$  мм, к которым подключался источник питания. К образцам в процессе синтеза прикладывалось постоянное электрическое поле  $E$  как положительной (в сторону направления распространения фронта волны горения), так и отрицательной полярности (положительный электрод прикладывался в сторону, противоположную направлению распространения фронта). Максимальная напряженность поля достигала 220 кВ/м с точностью установки  $\pm 1$  %. Схема экспериментальной установки подробно описана в работе

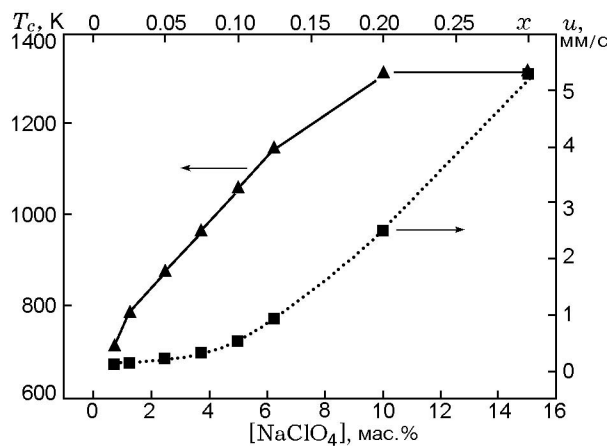


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры и скорости горения от содержания  $\text{NaClO}_4$

[12]. Термические исследования поведения исходной шихты проводились с помощью термoанализатора TAG24S24 в режиме программируемого нагрева со скоростью 10 К/мин. Состав синтезированных образцов определялся по данным рентгенофазового анализа с помощью компьютеризированной установки на основе дифрактометра ДРОН-3М.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для корректного проведения эксперимента в электрическом поле были выполнены предварительные эксперименты, позволившие подобрать наиболее подходящий состав исходной шихты. На рис. 1 приведены зависимости скорости  $u$  и максимальной температуры горения  $T_c$  от содержания  $\text{NaClO}_4$  в исходной смеси. Видно, что максимальная температура горения сначала увеличивается с ростом массовой доли перхлората в шихте, а затем выходит на постоянное значение, при котором достигается наиболее полное и быстрое взаимодействие твердого окислителя и порошка железа.

На кривой  $T_c(x)$  имеется линейный участок. Его появление связано, по-видимому, с тем, что при содержании твердого окислителя, соответствующего этому участку, реакционный кислород, образовавшийся в результате разложения  $\text{NaClO}_4$ , поступает в зону реакции без существенных затруднений. При низких концентрациях  $\text{NaClO}_4$  скорость горения растет незначительно, однако при  $x > 0.12$  наблюдается резкий рост скорости горения смеси (от 0.7 до 5.2 мм/с) из-за интенсификации окис-

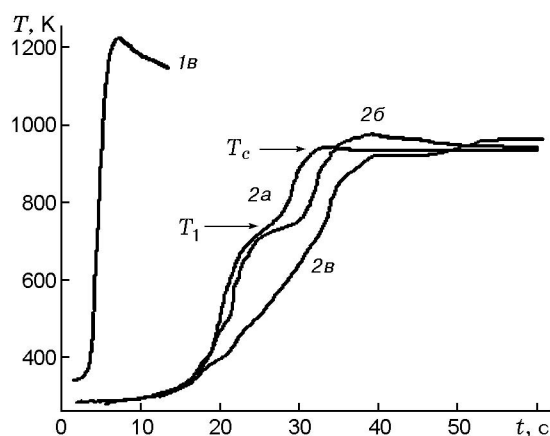
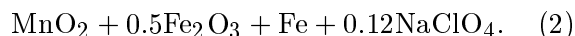


Рис. 2. Профили температуры горения СВС-систем:

массовое содержание  $\text{NaClO}_4$ , %: 1 — 6.0, 2 — 2.5; напряженность приложенного электрического поля, кВ/м: а — 0, б — +63, в — -63

лительного процесса, вызванной значительным увеличением доли кислорода, участвующего в реакции.

В итоге наиболее подходящей для экспериментов в электрическом поле признана система



При массовом содержании  $[\text{NaClO}_4] < 6\%$  продукты горения характеризуются невысокой степенью превращения (по данным рентгенофазового анализа в продуктах синтеза присутствуют исходные и промежуточные оксиды) из-за низких температур горения, что препятствует хорошей воспроизводимости экспериментов. В продуктах горения системы (2) остается и меньше посторонней примеси ( $\text{NaCl}$ ).

В выбранной системе выход ферритовой фазы составляет  $\approx 100\%$ . Параметр решетки  $a$ , рассчитанный по данным рентгенофазового анализа, равен  $0.8512 \text{ нм}$ , что хорошо согласуется с известными данными [13]. В результате воздействия постоянного электрического поля параметр  $a$  существенно не меняется.

В ходе предварительных экспериментов установлено, что СВС  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  характеризуется химической стадийностью. Это хорошо видно из рис. 2, на котором показаны профили температуры горения рабочей системы (кривая 1, в) и системы, содержащей 2.5 мас. % перхлората ( $x = 0.5$ ) (кривая 2, а). Во второй системе за счет небольшой скорости горения различимы две стадии процесса с характерной проме-

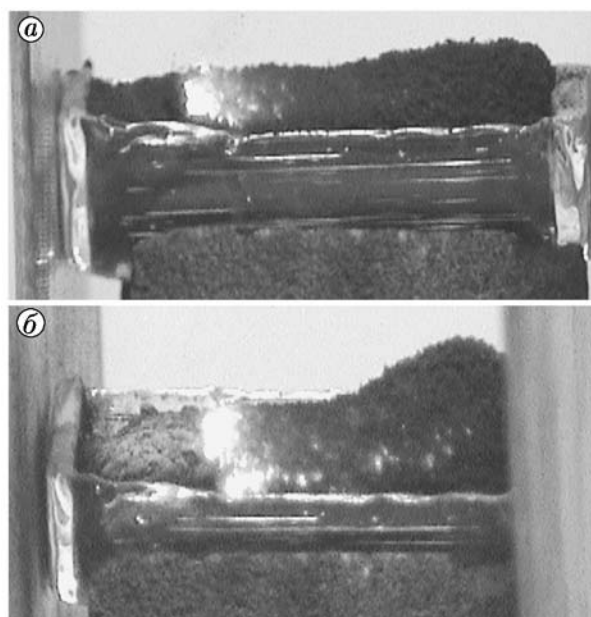


Рис. 3. Фотографии процесса СВС  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  при  $E = 0$  (а) и  $E = -220 \text{ кВ/м}$  (б) через 22.3 с после инициирования горения в системе (2) (фронт распространялся справа налево, в сторону отрицательного электрода)

жуточной температурой  $T_1 \approx 750 \text{ К}$ .

Приложение электрического поля изменяет ход процесса-СВС. На рис. 3 представлены фотографии исследуемой системы (2), горящей в отсутствие электрического поля и при его приложении. Хорошо заметны значительное увеличение объема продукта, получающегося при горении в электрическом поле, и изменение его формы в сторону одного из электродов.

На рис. 4 показано изменение основных параметров горения системы (2) в зависимости от напряженности электрического поля, приложенного в ходе синтеза. При положительных значениях электрического поля наблюдается некоторая корреляция скорости и максимальной температуры горения. На зависимости  $(u(E))$  имеется плато в области  $E = -20 \div -150 \text{ кВ/м}$ , в более сильных полях скорость горения снижается. На зависимости максимальной температуры горения от напряженности электрического поля четко выражены два максимума при  $E \approx 110$  и  $-190 \text{ кВ/м}$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ

Известен ряд работ, в которых исследо-

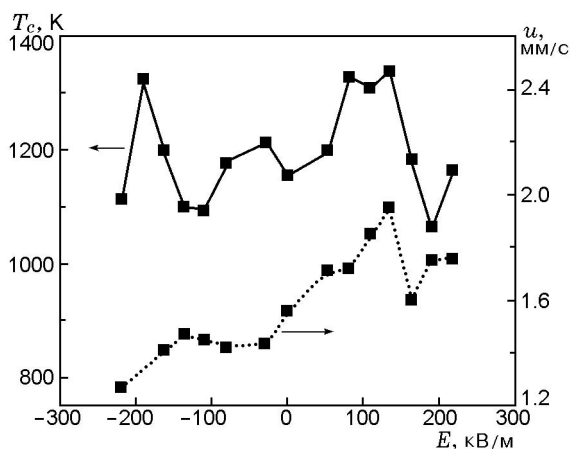


Рис. 4. Влияние электростатического поля на максимальную температуру и скорость горения системы (2)

валось влияние электрического поля на различные химические процессы. Так, в работе [14] установлено, что приложение электростатического поля ( $E = 100$  кВ/м) существенно увеличивает скорость и степень восстановления некоторых оксидов металлов твердым углеродом ( $\text{CuO}$  — в 3.8 раза,  $\text{NiO}$  — почти в 2 раза). Причем при изучении восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обнаружено, что на зависимости скорости металлизации от температуры под действием поля появляется еще один максимум, в дополнение к уже известному, скорость процесса в этом случае выше обычной в 2 раза. В работе [15] показано, что скорость термолитиза  $\text{KMnO}_4$  плавно зависит от напряженности приложенного поля, минимум достигается при  $E = 310$  кВ/м. Известно, что поле способно влиять на скорость и другие параметры горения гетерогенных конденсированных систем. Так, в [16] сообщается, что скорость горения смеси перхлората аммония и полиуретанового каучука в режиме самораспространения волны достигала минимального значения при  $E = 125$  кВ/м, а при  $E > 250$  кВ/м даже превосходила свое начальное значение. При этом установлено, что основное влияние поля на скорость горения оказывает кинетика химической реакции, действие остальных факторов незначительно. Существенное изменение температуры в зоне реакции и других параметров волны горения зафиксировано лишь в переходном процессе (в течение 1 с после включения приложенного поля).

Итак, как видно из анализа работ, элек-

трическое поле способно влиять на химические процессы (включая горение), причем проявляется это в изменении кинетических режимов и стадийности процессов.

В работе [9] теоретически показано, что в СВС в постоянном электрическом поле (среда состоит из не взаимодействующих диффузионных пар) скорость горения падает с ростом напряженности поля, а зависимость температуры от напряженности носит пороговый характер, т. е. до определенного значения  $E$  максимальная температура не изменяется, а при дальнейшем увеличении снижается. Уменьшение скорости горения при допороговых значениях поля обусловлено снижением скорости диффузии в отрицательно ориентированных диффузионных парах, а при послепороговых — также уменьшением максимальной температуры горения. В работе [10] было учтено взаимодействие диффузионных пар и показано, что увеличение постоянного электрического поля приводит к возрастанию скорости горения, при этом температура горения может оставаться постоянной.

Электрические поля различной напряженности по-разному влияют на отдельные химические стадии СВС  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ . Согласно данным термогравиметрического анализа и данным [17] плавление и разложение  $\text{NaClO}_4$  начинается при  $T \approx 750$  К. Плато на профиле температуры горения системы, содержащей 2.5 мас. %  $\text{NaClO}_4$  (см. рис. 2), соответствует эндотермическому эффекту, вызванному плавлением твердого окислителя. Из рис. 2 видно, что при приложении отрицательного поля к горящей системе температурное плато при  $T = T_1$  явно не наблюдается (кривая 2в). Это свидетельствует о растянутости во времени процесса разложения и снижении общей скорости СВС. Положительное электрическое поле той же напряженности ( $E = 63$  кВ/м) не влияет на эту стадию: до температуры  $T_1$  профили положительного (кривая 2б) и «нулевого» (кривая 2а) поля совпадают, однако после прохождения «ступеньки» процесс горения заметно замедляется. Можно предположить, что в механизме влияния электрического поля на процессы СВС состояние твердого окислителя играет довольно существенную роль. Так, в работе [18] зафиксирован значительный отрицательный сигнал ЭДС горения ( $\approx 0.9$  В) при взаимодействии железа с перхлоратом натрия в режиме гетерогенного горения. Это объяснялось высоким

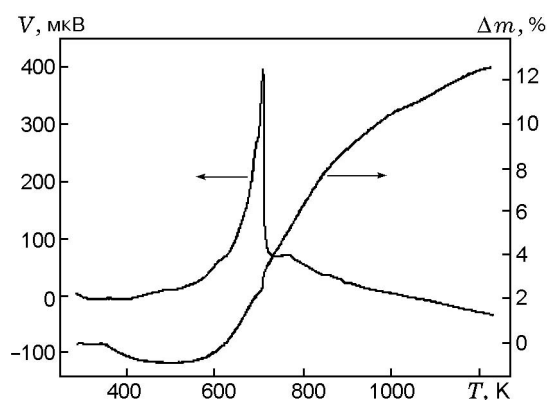


Рис. 5. Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического экспериментов для системы (2)

уровнем ионизации в ходе разложения  $\text{NaClO}_4$ , так как валентность Cl в этом случае меняется от  $\text{Cl}^{7+}$  в  $\text{NaClO}_4$  до  $\text{Cl}^-$  в  $\text{NaCl}$ , при этом большой отрицательный сигнал генерируется переносом электронов от Fe (который окисляется до  $\text{Fe}^{3+}$ ) к  $\text{Cl}^{7+}$ .

Для более детального рассмотрения процессов в волне горения были проведены модельные термогравиметрические и дифференциально-термические эксперименты при нагреве системы (2) непосредственно в термоанализаторе (рис. 5). При нагреве образца до  $\approx 695$  К наблюдается интенсивный процесс окисления железа кислородом воздуха, характеризующийся большим экзотермическим эффектом и приростом массы исходной шихты. Затем имеет место частичное плавление и разложение перхлората натрия. Это соответствует довольно резкому экзотермическому пику при температуре 695 К, который вызван началом окисления порошка железа кислородом, высвободившимся в результате разложения  $\text{NaClO}_4$ . При этом масса образца продолжает увеличиваться. Как видно, разложение перхлората в смеси происходит раньше, чем разложение индивидуального вещества. Это можно объяснить локальным разогревом частиц  $\text{NaClO}_4$  за счет тепла, выделяющегося при окислении порошка железа. По-видимому, именно здесь возможны электрокинетические эффекты, связанные с ускорением или торможением движения сильно поляризуемых частиц порошка в электрическом поле, которые и обуславливают наблюдаемые изменения параметров горения. В то же время нельзя исключать и эффекты прямого воздей-

ствия электрического поля на диффузионные процессы с участием заряженных частиц, существующих в процессах СВС [7, 12].

## ВЫВОДЫ

1. Определена наиболее подходящая система СВС (6 мас. %  $\text{NaClO}_4$ ) для синтеза  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  в электростатическом поле.
2. Установлено, что бесконтактное приложение постоянного электрического поля влияет на параметры СВС  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  в зависимости от напряженности этого поля.
3. На примере слабэкзотермической системы показано, что кинетика различных стадий СВС-процесса  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  зависит от направления приложения электростатического поля по отношению к направлению распространения фронта волны гетерогенного горения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Maksimov Yu. M., Itin V. I., Smolyakov V. K., et al. SHS in electric and magnetic fields // Intern. J. SHS. 2001. V. 10, N 7. P. 295–331.
2. Munir Z. A. Field effects in self-propagating solid-state reactions // Z. physik. Chemie. 1998. Bd 207, N 1–2. S. 39–57.
3. Munir Z. A. The effect of external electric fields on the nature and properties of materials synthesized by self-propagation combustion // Mater. Sci. Eng. 2000. V. A287, N 2. P. 127–137.
4. Garay J. E., Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects // Acta Materialia. 2003. V. 51. P. 4487–4495.
5. Кидин Н. И., Филимонов И. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как способ получения композитных материалов в условиях джоулевой диссипации энергии // Механика композит. материалов. 1990. № 6. С. 1106–1112.
6. Kidin N. I., Filimonov I. A. An SHS process in an external electric field // Intern. J. SHS. 1992. V. 1, N 4. P. 513–519.
7. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Merzhanov A. G. Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis // Intern. J. SHS. 1997. V. 6, N 1. P. 1–13.
8. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Мерзханов А. Г. Нетепловое воздействие электрического поля на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 1997. Т. 352, № 6. С. 771–773.

9. **Котин И. М.** Влияние постоянного электрического поля на волну горения СВС // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 58–62.
10. **Котин И. М.** Влияние постоянного электрического поля на волну горения СВС. Модель среды из взаимодействующих диффузионных пар // Инж.-физ. журн. 1997. Т. 70, № 5. С. 790–794.
11. **Komarov A. V., Morozov Yu. G., Avakyan P. B., et al.** Influence of a dc magnetic field on structuration and parameters of self-propagating high-temperature synthesis of strontium hexaferrite // Intern. J. SHS. 1994. V. 3, N 3. P. 207–212.
12. **Kuznetsov M. V., Busurin S. M., Morozov Y. G., Parkin I. P.** Heterogeneous combustion in electrical and magnetic fields: modification of combustion parameters and products // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. N 5. P. 2291–2296.
13. **Технология** производства материалов магнетроники / Л. М. Летюк, А. М. Балбашов, Д. Г. Крутогин и др. М.: Металлургия, 1994.
14. **Вишкарева М. А., Левина В. В., Рыжонков Д. И. и др.** Углеродотермическое восстановление оксидов металлов при воздействии бесконтактного электрического поля // Изв. вузов. Черная металлургия. 1996. № 9. С. 1–3.
15. **Зингель Е. М.** Влияние электрического поля на скорость термолиза  $\text{KMnO}_4$  // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 3. С. 766–768.
16. **Баранов А. А., Булдаков В. Ф., Шелухин Г. Г.** Влияние электрического поля на скорость горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 689–692.
17. **Свойства неорганических соединений** / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова и др. М.: Химия, 1983.
18. **Nersesyan M. D., Ritchie J. T., Filimonov I. A., et al.** Electric fields produced by high-temperature metal oxidation // J. Electrochem. Soc. 2002. N 149. P. J11–J17.

*Поступила в редакцию 31/V 2004 г.*

---