

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ И МЕХАНИЗМ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МОЛИБДЕН – УГЛЕРОД – АКТИВНАЯ ДОБАВКА

Г. А. Нерсисян, С. Л. Харатян

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН РА, 375044 Ереван, Армения,
haik@ichph.sci.am

Исследованы закономерности горения молибдена с углеродом в условиях активации реакции горения высокоэнергетической смесью магний + фторопласт. Проведен расчет адиабатической температуры горения и равновесных составов продуктов сгорания, получены экспериментальные зависимости температуры и скорости горения от основных параметров процесса. Показано, что активация реакции карбидизации молибдена имеет теплокинетическую природу. Выявлено, что два наблюдаемых механизма образования карбидов молибдена различаются температурой горения: при $T < 2470$ К формирование карбидов протекает по диффузионному механизму, а при $T > 2470$ К — кристаллизацией из расплава. Показана возможность синтеза однофазного Mo_2C в режиме горения.

В ряде бинарных систем Me–C (Me — W, Mo, Cr, Nb и др.) протекание реакций карбидизации в режиме самораспространения не удается реализовать в силу причин теплодиффузионного характера. В этих системах из-за высоких температур плавления исходных компонентов и сравнительно низких температур горения взаимодействие, как правило, протекает в твердой фазе, где малые скорости взаимного транспорта компонентов не обеспечивают волнового режима протекания реакции. Для преодоления этих трудностей предложены различные подходы [1–4], среди которых наиболее удачным и технологически выгодным представляется способ стимулирования процесса химически активными добавками [3, 4]. В частности, в [4] установлено, что для осуществления процесса горения в «слабоэкзотермической» системе W–C в присутствии ряда простых и сложных активных добавок необходимо как интенсифицировать взаимный транспорт исходных реагентов, так и повышать суммарную энергетику системы. Показано, что среди использованных добавок наивысшее активирующее действие оказывает смесь магний + фторопласт. При использовании этой добавки помимо повышения температуры горения ($T_b = 2500 \div 2800$ К) интенсифицируется взаимный транспорт исходных компонентов, в результате чего обеспечивается устойчивый режим распространения волны горения в широком диапазоне параметров процесса.

Развитые в [4] представления использованы в настоящей работе для организации самораспространяющегося режима протекания реакции в системе Mo–C. Изучены закономерности протекания реакции, и установлен механизм фазообразования.

Система Mo–C относится к «пассивным» из-за низкой адиабатической температуры горения ($T_{ad} = 927$ К), высокой температуры плавления молибдена ($T_m = 2620$ К) [5], а также малых значений коэффициентов диффузии углерода в карбидных фазах молибдена [6].

Эксперименты проводили в бомбе постоянного давления в среде газообразного азота при давлении 0,5 МПа. Образцы имели форму цилиндра диаметром 20 мм, высотой $30 \div 40$ мм и плотностью $2,5 \div 5,0$ г/см³. Использовались порошкообразный молибден с размером частиц менее 0,01 мм, ламповая сажа марки ПМ-16э с размером частиц менее 0,001 мм, магниевый порошок марки МПФ-3 с размером частиц менее 0,15 мм и порошкообразный фторопласт марки ФТ-4 с размером частиц менее 0,01 мм. В ряде экспериментов исходные образцы поджимались специальным приспособлением для исключения возможного расширения образца выделяющимися при горении газами. Температуру горения измеряли вольфрам-рениевыми термопарами диаметром 0,1 мм. Среднюю скорость горения (u_b) регистрировали несколькими термопарами, заделанными в образец на определенном расстоянии друг от друга. Сто-

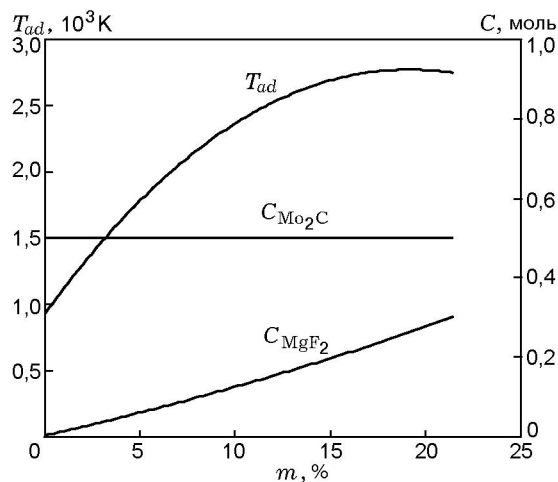


Рис. 1. Термодинамический анализ системы $\text{Mo} + 0,5\text{C} + m \text{МФТ}$

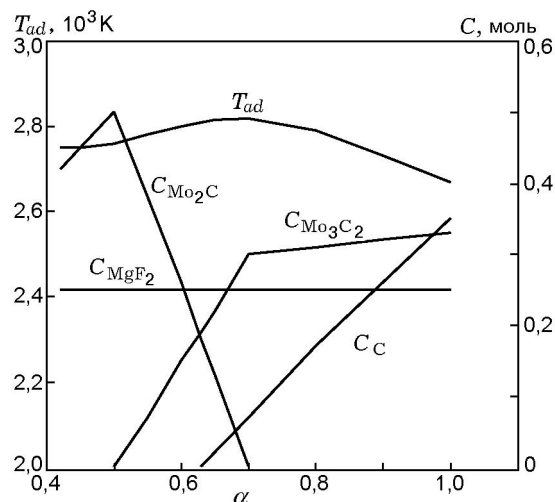


Рис. 2. Термодинамический анализ системы $\text{Mo} + \alpha\text{C} + 18\% \text{МФТ}$

ревшие образцы подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-3,0. Микроструктуры изломов образцов (как сгоревших, так и исходных) исследовали на растровом электронном микроскопе BS-300.

Для предварительной оценки влияния активной добавки магний + фторопласт (МФТ) в соотношении 2 : 1 (в молях) на адиабатическую температуру горения и равновесный состав конечных продуктов проведен термодинамический анализ системы $\text{Mo}-\text{C}$ по программе THERMO, разработанной в ИСМАН РФ.

Результаты расчетов для состава $\text{Mo}+0,5\text{C}+m \text{МФТ}$, где m — количество активной добавки (в процентах по массе), показывают (рис. 1), что адиабатическая температура горения смеси $\text{Mo}+0,5\text{C}$ (при $m = 0$) достаточно низка и составляет $T_{ad} = 927 \text{ K}$. Введение в исходную шихту активирующей добавки приводит к росту адиабатической температуры горения. При $m = 18\%$ температура горения достигает максимального значения (2700 K) и далее остается постоянной. Ограничение дальнейшего роста T_{ad} (при $m \geq 18\%$) обусловлено расходом тепла химической реакции на плавление образовавшейся фазы Mo_2C ($T_m = 2750 \text{ K}$).

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что увеличению T_{ad} способствует образование фазы MgF_2 ($\Delta H^0 = -263,5 \text{ ккал/моль}$), количество которой с увеличением m линейно возрастает. Согласно проведенным расчетам при соотношении $\text{Mo} : \text{C} = 2 : 1$ наряду с фазой MgF_2 образуется только карбидная фаза Mo_2C ,

количество которой постоянно во всем исследованном интервале значений m .

Для прогнозирования возможности образования второй карбидной фазы молибдена (Mo_3C_2) в условиях активированного горения проводился также термодинамический расчет с постоянным количеством активирующей добавки (18%) и переменным соотношением молибдена и углерода. Результаты расчетов представлены на рис. 2, где стехиометрический коэффициент α показывает число атомов углерода, отнесенное к одному атому молибдена. Видно, что при изменении α в продуктах горения наряду с Mo_2C появляется карбидная фаза Mo_3C_2 , причем соотношение фаз Mo_2C и Mo_3C_2 определяется значением α . В области $0,4 \leq \alpha \leq 0,5$ присутствует только Mo_2C , в области $\alpha \geq 0,7$ — только Mo_3C_2 , а в области $0,5 \leq \alpha \leq 0,7$ — обе карбидные фазы.

В данном случае адиабатическая температура горения в зависимости от α сначала возрастает, проходит через максимум (2820 K) при $\alpha = 0,65 \div 0,75$, затем монотонно убывает. Повышение температуры на начальном участке кривой объясняется увеличением доли богатой углеродом карбидной фазы Mo_3C_2 , теплота образования которой ($\Delta H_{\text{Mo}_3\text{C}_2} = -19,6 \text{ ккал/моль}$) выше, чем у Mo_2C ($\Delta H_{\text{Mo}_2\text{C}} = -13,75 \text{ ккал/моль}$). Дальнейшее снижение температуры, вероятнее всего, связано с появлением свободного углерода в конечных продуктах.

На рис. 3 приведены экспериментальные

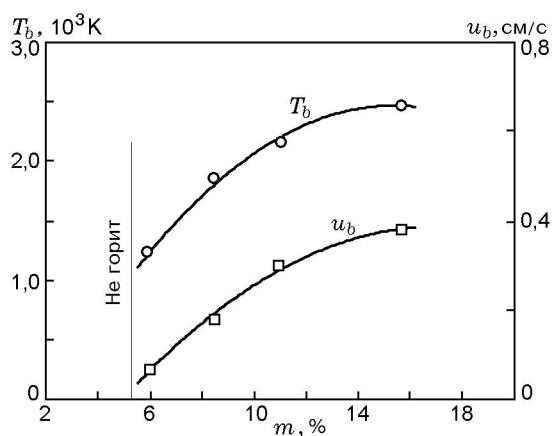


Рис. 3. Зависимости температуры и скорости горения смеси состава $\text{Mo} + 0,5\text{C} + m$ МФТ от количества добавки

зависимости температуры и скорости горения состава $\text{Mo} + 0,5\text{C} + m$ МФТ от величины m . Видно, что минимальное количество добавки, необходимое для карбидизации молибдена в режиме самораспространения, составляет 6%. В этой точке значение температуры горения достаточно низкое (1220 К). С увеличением количества добавки в исходной шихте значение T_b монотонно возрастает и при $m \geq 14\%$ проявляется тенденция к насыщению. Однако измеренные температуры горения меньше расчетных на $250 \div 600$ К. Причины столь существенного расхождения пока не выяснены.

Согласно результатам рентгенофазового анализа продукты горения в основном состоят из Mo_2C и MgF_2 . В точке $m = 6\%$ низкая температура горения не обеспечивает полноту превращения и в продуктах наряду с фазами Mo_2C и MgF_2 остается значительное количество непрореагировавшего молибдена.

Образование Mo_2C при сравнительно низких температурах горения ($T_b \leq 1500$ К) трудно объяснить с позиции твердофазного взаимодействия между молибденом и углеродом. Поэтому правомерно предположить, что протеканию реакции карбидизации во многом способствуют легколетучие соединения молибдена и углерода (в основном, фториды и оксиды), посредством которых осуществляется взаимный транспорт исходных компонентов.

Типичная рентгенограмма конечного продукта для случая $m = 11\%$ приведена на рис. 4. Видно, что кроме основной фазы Mo_2C в конечном продукте присутствует также фаза MgF_2 . В условиях синтеза, близких к оптимальному,

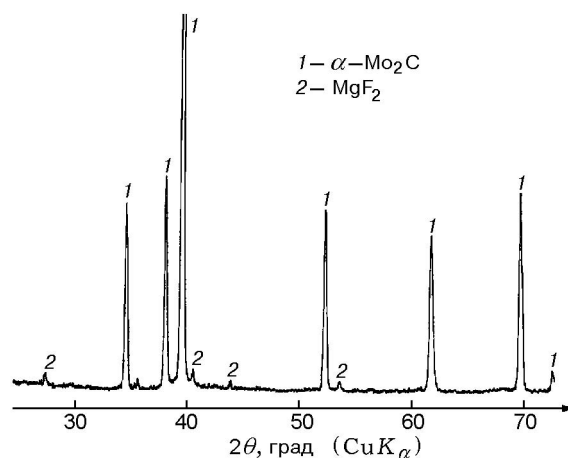


Рис. 4. Рентгенограмма конечного продукта, полученного из исходной смеси состава $\text{Mo} + 0,5\text{C} + 11\%$ МФТ

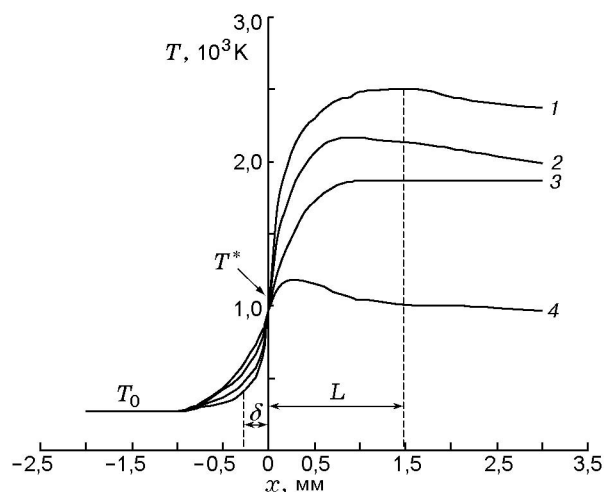


Рис. 5. Осредненные распределения температуры по зонам горения смесей $\text{Mo} + 0,5\text{C} + m$ МФТ при $m = 15,5$ (1), 11 (2), 8,5 (3), 1,6% (4)

содержание фазы MgF_2 в целевом продукте составляет в среднем $10 \div 12\%$. С целью удаления фазы MgF_2 и обогащения конечного продукта последний подвергался кислотной обработке.

Для получения полной информации о тепловой структуре волны горения смеси $\text{Mo} + 0,5\text{C} + m$ МФТ нами были изучены распределения температуры по зонам горения при помощи микротермопарной методики. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 5, где T^* — температура начала реакции, К; δ — протяженность зоны прогрева; L — протяженность зоны химической реакции. Для простоты на рис. 5 размеры δ и L приведены только для

кривой 1. Несмотря на очевидную стадийность протекающих химических процессов, распределение температуры в волне горения имеет одностадийный характер. Возможно, температурные переходы между химическими стадиями происходят достаточно плавно и не отражаются на форме распределений температур. Протяженность зоны реакции в зависимости от m составляет $L = 0,5 \div 2,0$ мм. Зона прогрева достаточно узка по сравнению с зоной химической реакции: $\delta = 0,1 \div 0,25$ мм. Согласно существующим в теории горения представлениям в рассматриваемом случае реализуются широкие зоны химических реакций [7]. Полученный результат свидетельствует о том, что, несмотря на интенсификацию газотранспортного механизма переноса компонентов и сравнительно малые размеры молибденовых частиц, в процессе карбидизации существенную роль играет диффузия. В противном случае размеры зоны химической реакции были бы достаточно узки и соизмеримы с размерами зоны прогрева.

Для выяснения возможности синтеза фазы Mo_3C_2 исследовался фазовый состав конечных продуктов при горении стехиометрической смеси $3\text{Mo}-2\text{C}$. Количество активной добавки в смеси варьировалось в интервале $8 \div 16$ %. Установлено, что в соответствии с фазовой диаграммой [5] карбид Mo_3C_2 обнаруживается только в тех образцах, температура горения которых превышала 1900 К. Однако в исследованных условиях получить однофазный карбид Mo_3C_2 не удалось.

Наиболее подробные исследования закономерностей горения проводились с составом $\text{Mo} + 0,5\text{C} + 8,7\%$ МТФ. Исследовались влияние диаметра (d), плотности исходных образцов (ρ), давления газовой среды (p) на параметры горения, фазовый состав и морфологию конечных продуктов. По результатам этих исследований установлено, что:

а)* в интервале $\rho = 2,5 \div 5,0$ г/см³ и при $d = 20$ мм значения T_b и u_b постоянны и равны 2010 К и 0,38 см/с соответственно;

б)* при уменьшении диаметра образца значение T_b монотонно убывает от 2090 К (при $d = 30$ мм) до 1820 К (при $d = 10$ мм); при этом, вопреки ожиданиям, u_b растет в диапазоне $0,3 \div 0,4$ см/с;

в) зависимости $T_b(p)$ и $u_b(p)$ в интервале $p = 0,1 \div 4$ МПа имеют одинаковый характер:

* Эксперименты проводились с поджатыми образцами.

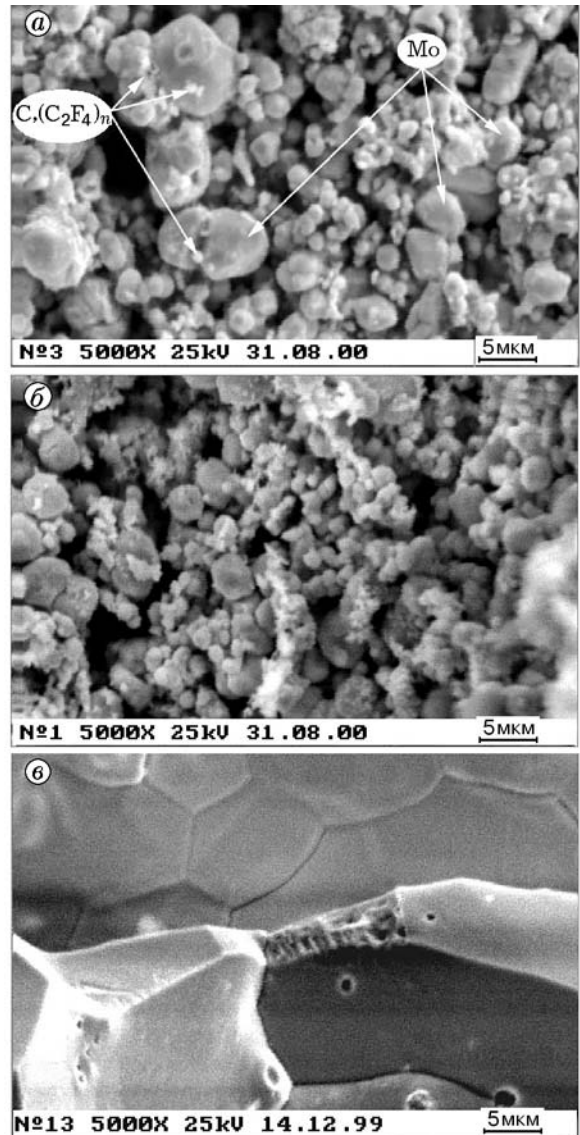


Рис. 6. Растровые электронно-микроскопические фотографии исходного образца (а) и конечных продуктов карбидизации (б, в), соответствующие диффузионному (б) и кристаллизационному (в) механизмам формирования фаз:

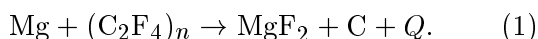
углерод и фторопласт указаны вместе, поскольку в смеси они гомогенно смешаны и их трудно идентифицировать отдельно

медленный рост на начальном участке с переходом на насыщение.

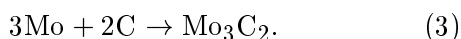
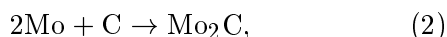
Электронно-микроскопические исследования изломов исходных (рис. 6, *a*) и сгоревших (рис. 6, *b, в*) образцов позволили сделать конкретные выводы относительно механизма формирования карбидных фаз и их морфологии. Установлено, что морфология конечного продукта определяется количеством введенной добавки. При меньших содержаниях добавки форма и размеры карбидных частиц (см. рис. 6, *b*) близки к форме и размерам исходных молибденовых частиц (см. рис. 6, *a*). Это свидетельствует о том, что образование карбидных фаз протекает по твердофазному механизму. При больших содержаниях добавки ($m > 10\%$), когда температура горения становится выше температуры эвтектики Mo–Mo₂C, образование карбидных фаз, по всей вероятности, протекает за счет кристаллизации из жидкого расплава. Частицы карбида молибдена при этом имеют форму хорошо сформировавшихся кристаллов, что наглядно прослеживается на рис. 6, *в*. Средний размер этих кристаллов значительно превосходит размер частиц исходного молибдена и достигает 20 мкм.

На основании полученных экспериментальных данных можно выдвинуть приближенную схему процесса, в которой выделяются две основные стадии — активации и карбидизации.

На стадии активации осуществляется взаимодействие магния с фторопластом. Реакция протекает с выделением большого количества тепла:



За счет тепла этой реакции активируются процессы массопереноса и становится возможным протекание реакций карбидизации молибдена:



Отметим, что в рамках приведенной схемы определенную роль играют газообразные соединения молибдена и углерода (MoF₃, MoO₃, MoOF₂, CF_x, CO и др.), которые могут образоваться на промежуточных стадиях процесса, способствуя увеличению скорости взаимного транспорта исходных компонентов.

Только образованием этих соединений можно объяснить протекание реакции карбидизации при сравнительно низких температурах (1000 ÷ 1500 К).

ВЫВОДЫ

- Реализовано взаимодействие молибдена с углеродом в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

- Получены зависимости температуры и скорости горения от основных параметров процесса. Идентифицированы составы конечных продуктов. Показано, что основными продуктами реакции являются карбиды молибдена (Mo₂C, Mo₃C₂), которым всегда сопутствует MgF₂.

- Выявлены два механизма формирования фазы Mo₂C: твердофазный и кристаллизацией из расплава.

- Найдены оптимальные условия синтеза однофазного карбида Mo₂C с размерами частиц 1 ÷ 5 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартиненко В. М., Боровинская И. П. Некоторые особенности горения системы ниобий — углерод // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 127–131.
2. Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Исследование закономерностей и механизма горения смесей порошков титана и вольфрама с сажей и определение оптимальных условий получения твердых растворов методом СВС. Черноголовка, 1978. (Препр. / АН СССР. ОИХФ).
3. Nersisyan H. H. and Kharatyan S. L. Combustion of carbide systems under conditions of chemical stimulation // Intern. J. SHS. 1995. V. 4, N 2. P. 159–170.
4. Abovyan L. S., Nersisyan H. H. and Kharatyan S. L. Combustion of tungsten with carbon under thermal activation conditions and synthesis of tungsten carbide // Chem. Phys. Reports. 1995. V. 13, N 10. P. 1740–1747.
5. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970.
6. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами / В. С. Дергунова, Ю. В. Левинский, А. Н. Шуршаков, Г. А. Кравецкий. М.: Металлургия, 1974.
7. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. Черноголовка, 1992.