

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕПЛОТВОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ТЕРМИТНОЙ СМЕСИ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$

В. П. Кобяков, Д. Ю. Ковалёв

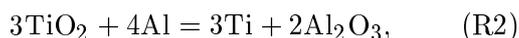
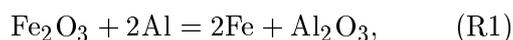
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
koba@ism.ac.ru

Рентгеновским методом исследован фазовый состав продуктов горения композиционной термитной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$, в том числе при горении образцов в условиях охлаждения водой. Данные экспериментов сопоставлены с результатами термодинамических расчетов. Предложено вероятное объяснение причин углового смещения линии железа в рентгеновском спектре продуктов горения и механизм кристаллизации эвтектической смеси $\text{TiC} + \alpha\text{-Fe}$ из расплава тройной системы $\text{Ti}/\text{Fe}/\text{C}$. Обнаружено отклонение состава продуктов горения от равновесного, выражающееся в дефектности углеродной подрешетки карбида титана. Предложено вероятное объяснение дефицита углерода.

Ключевые слова: термитная смесь, продукты горения, закалка, фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] исследовались конечные продукты горения в композиционной термитной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$, используемой в устройствах, преобразующих химическую энергию в тепловую [2]. При горении этой смеси происходят следующие основные химические превращения [3]:



В смеси исходных компонентов, участвующих в реакциях R1 и R2, ведущей является высокоэнтальпийная термитная реакция R1. Эффективное протекание реакции R2 обеспечивается не только теплом реакции R1, но и тем обстоятельством, что появляющийся в продуктах горения титан растворяется в расплаве железа, который образуется по реакции R1. Реакция R3 осуществляется при введении в систему углерода, который связывает титан, образующийся по реакции R2. Как было показано в [1], твердый углерод растворяется в «железотитановой ванне» и образует включения карбида титана, что стимулирует растворение дополнительного количества углерода. Было показано, что при горении смесей, содержащих углерод, продукты горения в основном сохраняют форму и размеры исходной цилиндрической заготовки, что объяснялось образованием карбидного каркаса.

В [1] было обращено внимание на материаледческий аспект исследования сопряженных реакций R1–R3, в частности на возможность использования композиционных продуктов горения в качестве материалов, в том числе пористых, обладающих огнеупорными свойствами. В [4] был исследован фазовый состав продуктов горения безуглеродных смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$ при различных соотношениях компонентов реакций R1 и R2. В данной работе представлены результаты исследования фазового состава продуктов горения стехиометрической смеси в соответствии с суммарной реакцией $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2 + 6\text{Al} + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiC}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Использовались цилиндрические образцы диаметром 28 мм, высотой 35 ÷ 40 мм, массой около 50 г, спрессованные на гидравлическом прессе при нагрузке 80 МПа. Шихтовый состав соответствовал указанной выше суммарной реакции. Углерод вводился в виде аморфной сажи (углерод технический П-804-Т ОСТ 38-1531-73). Образцы помещались в стальные оболочки с внутренним диаметром 28^{+0.5} мм и устанавливались на теплоизолирующие подставки. В зависимости от цели эксперимента толщина стенки оболочки могла изменяться в интервале 1 ÷ 3 мм. Часть экспериментов выполнялась без оболочки. Горение инициировалось сверху с помощью искродугового разряда.

Рентгенофазовый анализ образцов до и

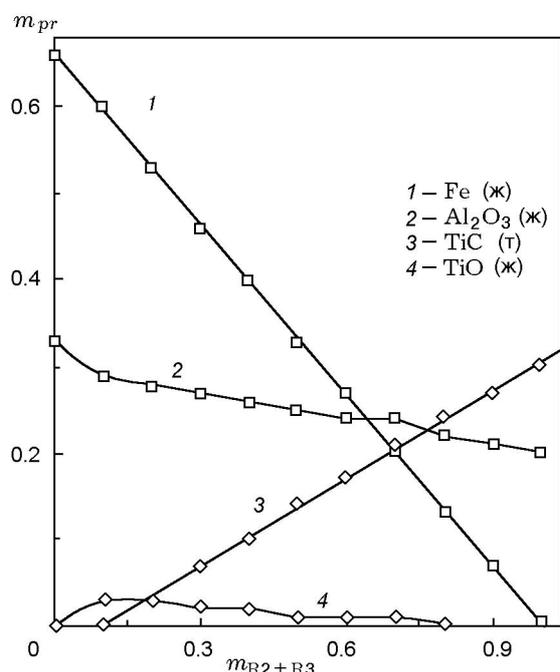


Рис. 1. Расчетная зависимость молярного состава продуктов горения композиционной термитной смеси $Fe_2O_3/TiO_2/Al/C$ при адиабатической температуре горения от молярной доли суммы исходных компонентов реакций R2 + R3 (при $R1 = const$, $R2/R3 = const = 1$)

после горения проводился по обычной методике на установке ДРОН-3М с применением $CuK\alpha$ -излучения. Для идентификации фазового состава использовали банк данных Power Diffraction File (PDF2) [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования фазового состава конечных продуктов горения прессованных образцов системы $Fe_2O_3/TiO_2/Al/C$ сравнивались с данными термодинамического расчета [3]. На рис. 1, заимствованном из [3], показан равновесный состав продуктов. Видно, что практически во всем интервале значений суммы молярных долей компонентов реакций R2 + R3 количество образующегося расплава железа (кривая 1 на рис. 1) следует убывающему линейному закону. Температуры горения составов во всем исследованном интервале лежат выше точки плавления оксида алюминия [3], и изменение содержания оксида алюминия (кривая 2 на рис. 1) близко к линейной зависимости. Практически во всем интервале составов образуется твердый карбид титана, содержание ко-

торого нарастает также по линейному закону (кривая 3 на рис. 1). Монооксид титана, образующийся в ходе побочных реакций [3], присутствует в незначительных количествах и не во всем интервале концентраций.

При рассмотрении экспериментальных результатов следует иметь в виду, что в исследуемой системе кристаллизация продуктов горения происходит при одновременном действии многих факторов, таких как:

- фронтальное перемещение волны горения по высоте столбика исходной шихты после локального инициирования процесса;
- сравнительно быстрое протекание процесса горения: линейная скорость перемещения фронта горения ≈ 1 см/с;
- высокая температура на фронте горения: превышает 2000 К;
- многофазность продуктов горения: при температуре горения образуются два расплава (металлический и шлаковый), а при остывании системы идут вторичные процессы фазообразования и кристаллизации;
- влияние окружающей среды, в данном случае воздуха.

В этих сложных условиях в горячей системе протекают процессы, определяющие конечный фазовый состав продуктов горения.

Дифракционные спектры исходных порошковых смесей исследуемых составов адекватно отражали присутствие используемых компонентов (дифрактограммы не приводятся). Дифракционные спектры продуктов горения представлены на рис. 2. Во всех случаях основными фазовыми составляющими продуктов горения после их полного остывания являются корунд, карбид титана и железо. Таким образом, реальный фазовый состав продуктов горения практически не отличается от равновесного при температуре горения (см. рис. 1), что находится в хорошем соответствии с ранее полученными экспериментальными результатами [1, 3].

Следует отметить, что в исследуемой углеродсодержащей смеси, в отличие от ранее рассмотренной смеси $Fe_2O_3/TiO_2/Al$ [4], в дифракционном спектре продуктов горения отсутствуют линии интерметаллида $TiFe_2$. Отсутствие этих линий, маскирующих линии железа, позволяет обнаружить на рис. 2, который соответствует случаю свободного горения шихты, наиболее интенсивную линию железа при угле $2\theta = 44.33^\circ$. Это значение заметно отли-

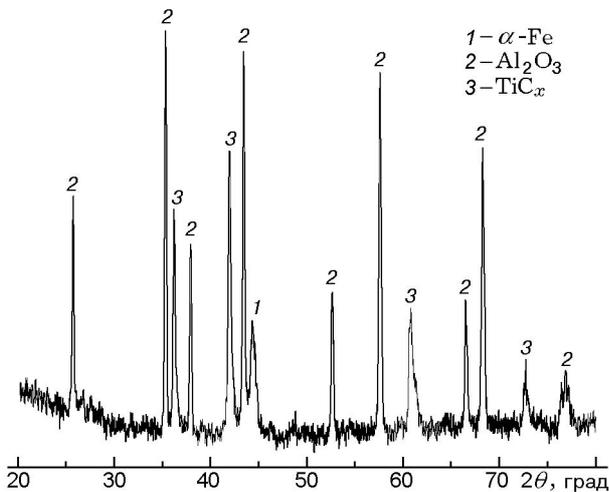


Рис. 2. Дифракционные спектры продуктов горения образцов композиционной термитной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$ состава $R1/(R2 + R3) = 1.0$

чается от табличного для $\alpha\text{-Fe}$ ($2\theta = 44.71^\circ$) [5]. Естественным было полагать, что сдвиг линии $\alpha\text{-Fe}$ связан с растворением титана в железе. Представляло интерес рассмотреть зависимость от условий горения исходной шихты местоположения основного «железного» рефлекса в дифракционных спектрах продуктов горения.

Были выполнены «закалочные» эксперименты, в которых шихта того же состава, который использовался при свободном горении в воздухе, сгорала в стальной оболочке, охлаждаемой водой. В полученном дифракционном спектре интересующая нас линия расположена при $2\theta = 44.63^\circ$, что заметно ближе к указанному выше табличному значению для $\alpha\text{-Fe}$. В «закалочных» экспериментах с минимальной толщиной стенки оболочки (1 мм) происходило прогорание стенки оболочки и охлаждающая вода оказывалась в непосредственном контакте с продуктами горения. В соответствующем ди-

Содержание титана в металлофазе продуктов горения композиционной термитной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$

| Условия закалки | 2θ , град | d , нм | a , нм | Ti, ат. % |
|--|------------------|----------|----------|-----------|
| Без закалки | 44.33 | 0.2043 | 0.28892 | 11.0 |
| Охлаждение водой через стальную оболочку | 44.63 | 0.2030 | 0.28709 | 4.7 |
| Охлаждение водой | 44.70 | 0.2027 | 0.28666 | 3.4 |

фракционном спектре линия $\alpha\text{-Fe}$ расположена при угле $2\theta = 44.70^\circ$, что близко к табличному значению.

По рентгеновским данным была сделана оценка значений параметра решетки (см. таблицу). Данные наших экспериментов (рис. 3) сравнивались с данными [6], также представленными на рис. 3. Видно, что данные экспериментов хорошо согласуются с линейной зависимостью, полученной методом наименьших квадратов. Одна из наших точек (с максимальным значением параметра решетки) ложится на экстраполированный участок графика. На основе сравнения наших данных с данными [6] было оценено содержание титана в металлофазе продуктов горения образцов (см. таблицу).

В работе [7] при исследовании тройной диаграммы $\text{Fe}/\text{Ti}/\text{C}$ было установлено, что кристаллизация из железотитанового расплава эвтектической смеси ($\text{TiC} + \alpha\text{-Fe}$) происходит в интервале концентраций титана $3.0 \div 16.4$ и углерода $4.8 \div 8.8$ ат. % при температуре начала кристаллизации, примерно соответствующей точке плавления железа ($T_{\text{пл}} = 1812 \text{ K}$). Приведенные в таблице результаты укладываются в этот интервал.

В [1] было показано, что при фронтальном горении составов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$ кристаллизация TiC идет в «железотитановой ванне», при этом интерметаллиды не образуются, что подтверждают и результаты данной работы. Надо полагать, что в наших далеко

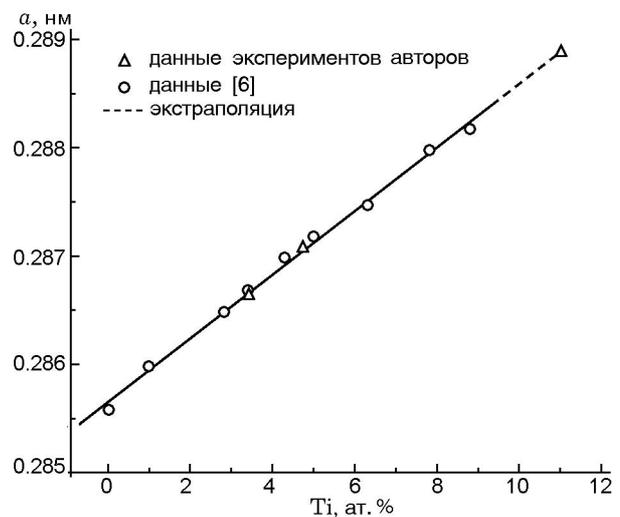


Рис. 3. Зависимость параметра решетки твердого раствора титана в железе от концентрации титана

не равновесных условиях кристаллизации эвтектической смеси ($\text{TiC} + \alpha\text{-Fe}$) должен быть концентрационный сдвиг по сравнению с равновесными данными [7], а именно, интервалы концентраций титана и углерода в железном расплаве будут несколько ниже, т. е. ближе к нашим результатам.

На основании всей имеющейся информации можно предположить следующую качественную схему процессов, отражением которых являются результаты рентгенофазового анализа на рис. 2. В реальных условиях эксперимента температура образовавшейся в первый момент горения «железотитаноуглеродной ванны» близка к адиабатической температуре горения данного состава смеси (2870 К [3]). При охлаждении продуктов горения до температур $T \leq 1812$ К, как указывалось выше, в «железотитаноуглеродной ванне» в соответствии с тройной диаграммой состояния системы Fe/Ti/C [7] начинается кристаллизация состава $\text{TiC} + \alpha\text{-Fe}$. Поскольку охлаждение расплава в данном случае идет без закалки, титан успевает перераспределиться между фазами TiC и $\alpha\text{-Fe}$ в соответствии с [7]. Здесь конкуренция в распределении титана между этими фазами не проявляется. В результате соответствующая часть титана идет на образование твердого раствора, как это следует и из данных рис. 2. При дальнейшем охлаждении расплава до эвтектической температуры двойной системы Ti/Fe ($T_{\text{эвт}} = 1562$ К) кристаллизации эвтектики ($\text{TiFe}_2 + \alpha\text{-Fe}$) не происходит, так как весь титан связан в фазах карбида титана и твердого раствора титана в $\alpha\text{-Fe}$.

В процессе горения в условиях интенсивного теплоотвода, когда образец в стальной оболочке помещен в воду, процесс карбидизации титана, энергетически более выгодный, оказывается и более конкурентоспособным. В результате твердый раствор титана в железе обеднен титаном, как это следует из данных таблицы. Еще более интенсивная закалка происходит при непосредственном контакте продуктов горения с водой. В этом случае в металлической фазе продуктов горения содержание титана еще меньше (см. таблицу).

Положение линий фазы карбида титана на дифрактограмме рис. 2 ориентировочно соответствует значениям параметра решетки $a = 0.4313 \div 0.4317$ нм, т. е. образуется нестехиометрический карбид титана TiC_x . Известно [8], что во всей области гомогенности карбида ти-

тана дефектность структуры связана только с образованием углеродных вакансий. В [9] приведена корреляционная зависимость параметра решетки TiC_x от величины x , построенная на основе данных большого числа экспериментальных исследований. В соответствии с этой зависимостью в нашем случае образуется карбид титана с $x \approx 0.6$. Если учесть, что примеси кислорода и азота приводят к уменьшению параметра решетки карбида титана [9], а в нашем случае присутствие этих примесей весьма вероятно, то можно полагать, что реальный состав карбида титана, образующегося в продуктах горения, несколько сдвинут в сторону $\text{TiC}_{0.7}$. Найденное несоответствие карбида титана стехиометрическому составу TiC , по-видимому, связано с тем, что согласно термодинамическому расчету [3] в газообразных продуктах горения исследуемой смеси присутствует заметное количество оксида углерода, который образуется в результате побочной реакции $\text{TiO}_2 + \text{C} = \text{TiO} + \text{CO}$. Попутно заметим, что эта же реакция ответственна за появление в продуктах горения TiO (см. рис. 1).

Положение линий оксида алюминия на тех же дифрактограммах близко к табличным значениям для корундовой модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Линии монооксида титана, как и следовало полагать по данным рис. 1 с учетом данных [3], находятся на уровне фона.

В целом можно заключить, что фазовый состав продуктов горения соответствует термодинамическому расчету, т. е. близок к равновесному. Небольшие отклонения от равновесного состояния связаны с дефектностью углеродной подрешетки карбида титана. На образование карбида титана расходуется не весь углерод, содержащийся в системе, часть его теряется в виде CO . Возможность реализации указанной выше побочной реакции, по-видимому, связана с действием таких факторов, как низкая растворимость углерода в железе и ограниченное время существования расплава железа. Свободный углерод не мог быть обнаружен на дифрактограммах, так как он вводился в систему в виде аморфной сажи. В дальнейших исследованиях интересно было бы ввести углерод в систему в виде порошка графита, а также попытаться повлиять на степень дефектности углеродной подрешетки TiC_x в составе продуктов горения композиционных термитных смесей.

ВЫВОДЫ

• Продуктами горения стехиометрической композиционной термитной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{C}$ являются корунд, карбид титана и твердый раствор на основе железа, что в целом соответствует данным термодинамического расчета.

• Обнаружено влияние условий закалки продуктов горения на положение линии железа в рентгеновском спектре. Предполагается, что скорость охлаждения продуктов горения влияет на перераспределение титана между компонентами кристаллизующейся эвтектики — карбидом титана и раствором титана в железе.

• В карбиде титана обнаружено отклонение от стехиометрического состава, связанное с дефектностью углеродной подрешетки. Предполагается, что дефицит углерода обусловлен наличием побочной реакции, одним из продуктов которой является оксид углерода.

Авторы благодарны М. А. Сичинава за приготовление образцов для исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобяков В. П., Зозуля В. Д., Сичинава М. А., Сачкова Н. В., Беликова А. Ф., Ковалев Д. Ю. Горение порошковой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—Al—C}$ в режиме СВС и структура образующихся продуктов // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 4. С. 60–66.
2. Кобяков В. П., Мальцев В. М., Мержанов А. Г. Безгазовое горение твердых порошковых смесей как мощный импульсный источник тепловой энергии // Теплоэнергетика. 1997. № 2. С. 33–36.
3. Кобяков В. П. Композиционные термитные системы с оксидом титана // Хим. физика. 2004. Т. 23, № 12. С. 34–39.
4. Кобяков В. П., Ковалев Д. Ю. Исследование фазового состава продуктов горения термитных смесей, модифицированных оксидом титана // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 6. С. 61–68.
5. Power Diffraction File (PDF-2). <http://soft.mydiv.net/win/download-PDF-2-Word.html>.
6. Takemori Takayama, Myeong Yong Wey, Taiji Nishizawa. Effect of magnetic transition on the solubility of alloying elements in BCC iron and FCC cobalt // Trans. of the Jap. Inst. of Metals. 1981. V. 22, N 5. P. 315–325.
7. Jellinghaus W. Beitrage zum Dreistoffsystem Eisen — Titan — Kohlenstoff und zur Verbindung Fe_2Ti // Arch. Eisenhüttenwes. 1969. Bd 40, N. 10. S. 843–850 (цит. по: Алисова С. П., Будберг П. Б. Диаграммы состояния металлических систем. 1969. М.: ВИНТИ, 1971. Вып. 15).
8. Горбунов Н. С., Шишаков Н. А., Садиков Г. Г., Бабад-Захряпин А. А. Нейтронографическое исследование карбида и нитрида титана // Изв. АН СССР. ОХН. 1961. № 11. С. 2093–2095.
9. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. М.: Атомиздат, 1970.

Поступила в редакцию 10/VII 2007 г.