

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ТЕРМИТНЫХ СМЕСЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ТИТАНА

В. П. Кобяков, Д. Ю. Ковалёв

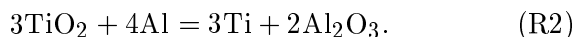
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
koba@ism.ac.ru

Проведено исследование продуктов фронтального горения порошковых смесей композиционной термитной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$ при различных соотношениях компонентов. Обсуждены различия в составе продуктов горения. Предложен вероятный механизм их формирования. Высказаны соображения по использованию полученных результатов для практических целей.

Ключевые слова: термитная смесь, горение, рентгенофазовый анализ продуктов горения.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, термиты используются в основном как источники тепловой энергии для целого ряда различных применений. В целях достижения контролируемого уровня тепловыделения в [1] были выполнены исследования композиционных термитных смесей на примере системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$, использовавшейся в производстве ферротитана [2, 3]. При исследовании горения составов этой системы [1, 4] было обнаружено, что продукты, образующиеся в процессе горения на воздухе, при молярном соотношении железоалюминиевого и титаноалюминиевого термитов, близком к единице, расплываются в виде не дифференцированной на металл и шлак бесформенной массы. Процесс горения в этой системе описывался сопряженными реакциями [1]



В [4] было показано, что при увеличении вышеопределенного предела доли титаноалюминиевого термита в горящих смесях системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$ образуется продукт, сохраняющий в общих чертах форму и размеры исходной заготовки. Представляло интерес исследование реального фазового состава продуктов горения в этой системе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследований были приготовлены исходные образцы цилиндрической формы диаметром 28 мм, высотой $35 \div 40$ мм, массой около 50 г, спрессованные на гидравлическом прессе при нагрузке 80 МПа. Их состав

варьировался в интервале суммы молярных долей исходных компонентов реакции $\text{R2} = 0.4 \div 0.8$ (при $\text{R1} + \text{R2} = 1$). Образцы сжигались на воздухе, причем в одной серии экспериментов это было свободное горение образцов (т. е. без оболочки), в другой — горение внутри стальной трубчатой оболочки. Для непосредственного (без воспламенительных составов) инициирования реакции горения применялся искродуговой способ с использованием генератора ГИД-01. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов до и после горения проводился на установке ДРОН-3М с применением $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Для идентификации фазового состава использовали банк данных Power Diffraction File (PDF2). Исследование микроструктуры выполнялось на микроскопе Neophot-30 и микротвердомере ПМТ-3 (нагрузка 0.49 Н).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты сравнивались с термодинамическими расчетными данными, представленными на рис. 1, заимствованном из [1]. При выполнении расчетов принималось, что сумма молярных долей исходных компонентов реакций $\text{R1} + \text{R2} = 1$. Точками на расчетных кривых обозначены составы, которые в дальнейшем были исследованы экспериментально. В рассматриваемом интервале значений R2 количество образующегося расплава железа следует линейному закону. Для расплава титана концентрационная зависимость (кривая 4 на рис. 1, а) более сложная. В продуктах также присутствует оксид алюминия. Для него концентрационные

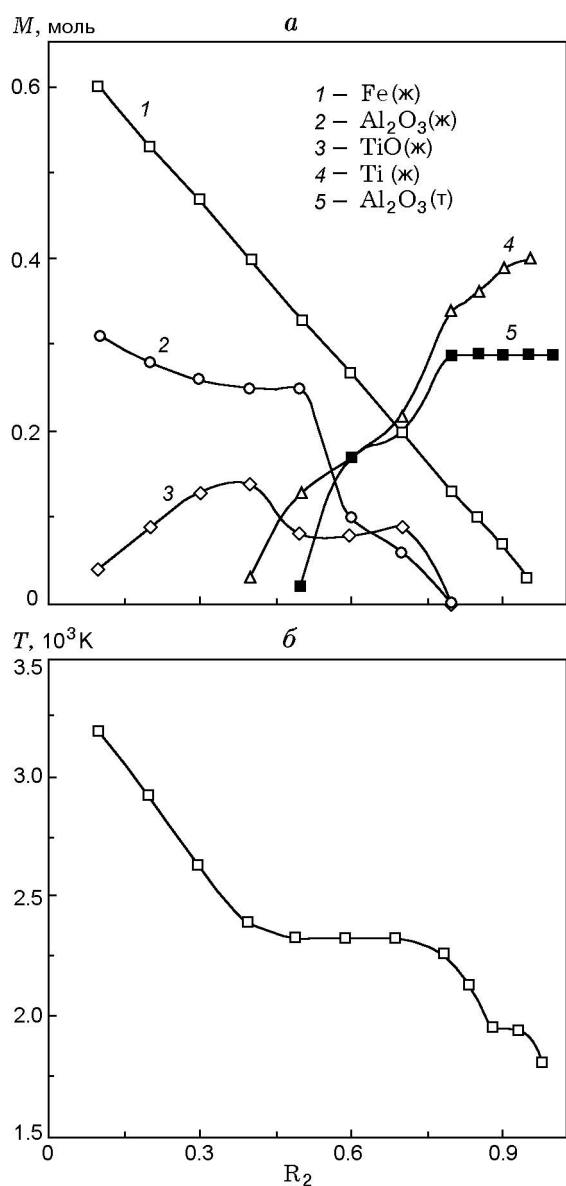


Рис. 1. Зависимость состава продуктов горения (а) и адиабатической температуры (б) композиционной термитной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—Al}$ от молярной доли реакции R_2

зависимости (кривые 2 и 5 на рис. 1,а) осложнены фазовым переходом жидкость — твердое (ж — т), т. е. в определенном интервале горящих составов сосуществуют расплавленная и твердая фазы оксида алюминия. В этом интервале составов, вплоть до исчезновения последней капли расплава Al_2O_3 , равновесная адиабатическая температура горения системы соответствует температуре плавления — кристаллизации оксида алюминия (рис. 1,б). В результате при определенной доле компонентов реак-

ции R_2 ($R_2 \geq 0.5$) оксид алюминия при температуре горения смеси с момента своего появления находится не только в расплаве, но и в твердой фазе, а при $R_2 \geq 0.8$ — только в твердой фазе. Что касается расплава монооксида титана, который образуется в ходе побочных реакций [1], то, судя по данным рис. 1,а (кривая 3), его присутствие конкурирует с содержанием в продуктах горения расплава титана. С этим обстоятельством связан и нелинейный вид концентрационной кривой для расплава титана (кривая 4).

При горении образцов состава $R_2 = 0.4$

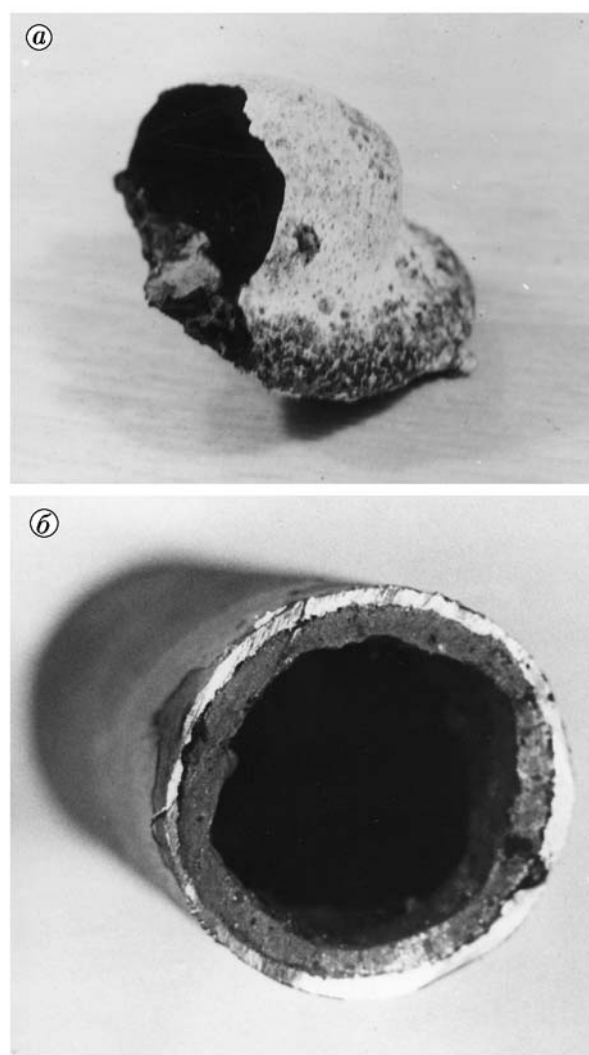


Рис. 2. Внешний вид образцов состава $R_2 = 0.4$:

а — свободное горение, отколотая часть образца, темное — пустота внутри образца; б — горение в оболочке, разрез поперек оси оболочки

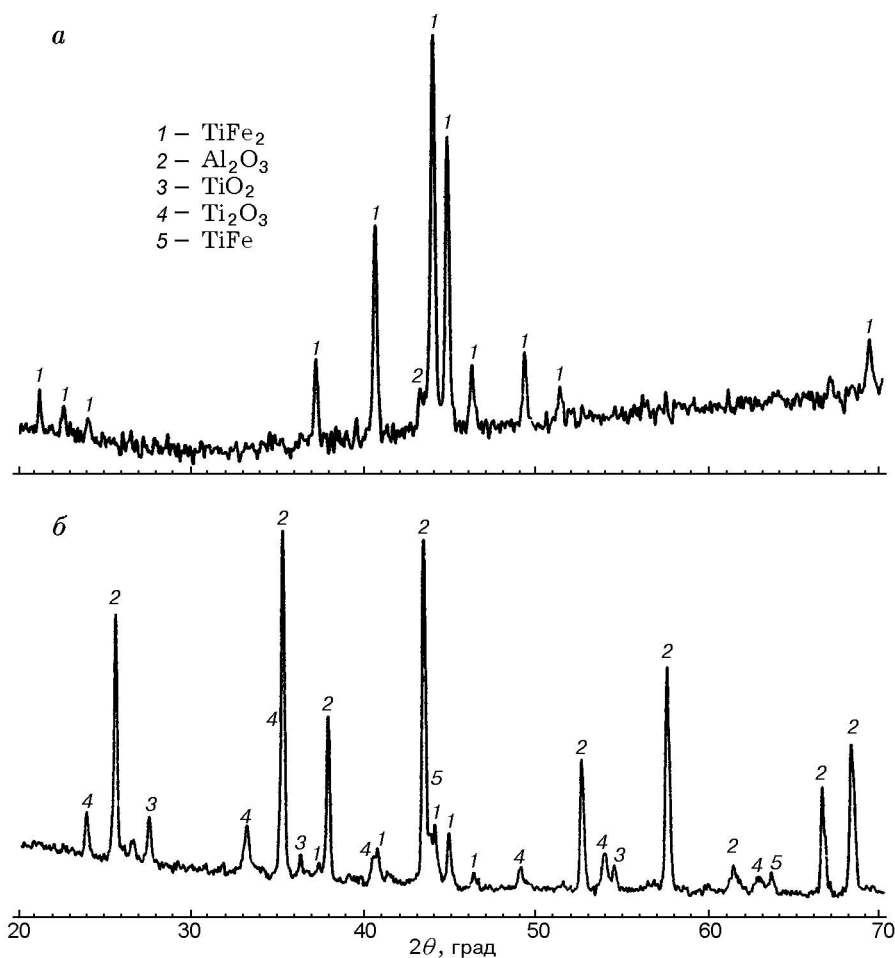


Рис. 3. Рентгеновские спектры продуктов свободного горения состава $R2 = 0.4$ композиционной термитной системы $Fe_2O_3/TiO_2/Al$:

a — слиток, *б* — шлак

происходило естественное (в поле земной гравитации) фазоразделение продуктов горения на металлический слиток и шлак. При свободном горении образца шлаковая корочка (рис. 2, *a*) формировалась в виде одного большого пузыря над слитком (результат выделения адсорбированных газов при горении порошковой смеси). В этом случае шлак легко отделялся от слитка. При горении образца в оболочке слиток формировался на дне, а шлак кристаллизовался на стенках оболочки в виде плотного слоя, хорошо сцепленного со стенками (рис. 2, *б*).

На рис. 3 представлены рентгенограммы продуктов свободного горения состава $R2 = 0.4$. На рис. 3, *a* видно, что в материале слитка основной фазой является интерметаллид $TiFe_2$, который конгруэнтно кристаллизуется из железотитанового расплава при охлаждении ни-

же 1793 К [5]. Не исключено, что присутствует также α -Fe, но его линии совпадают с линиями $TiFe_2$.

Результаты металлографического анализа (рис. 4, *a*) согласуются с данными РФА. Видно, что светлая матрица неоднородна, можно полагать, что закристаллизовался эвтектический состав $TiFe_2$ — α -Fe. Микротвердость разных участков матрицы лежит в пределах $6.0 \div 8.8$ ГПа. Верхний предел соответствует микротвердости интерметаллида $TiFe_2$, нижний несколько превышает микротвердость твердого раствора титана в железе, что вполне объясняется присутствием расположенного рядом интерметаллида, частично попадающего в зону отпечатка индентора.

Кроме линий интерметаллида на рентгенограмме (см. рис. 3, *a*) присутствуют слабые

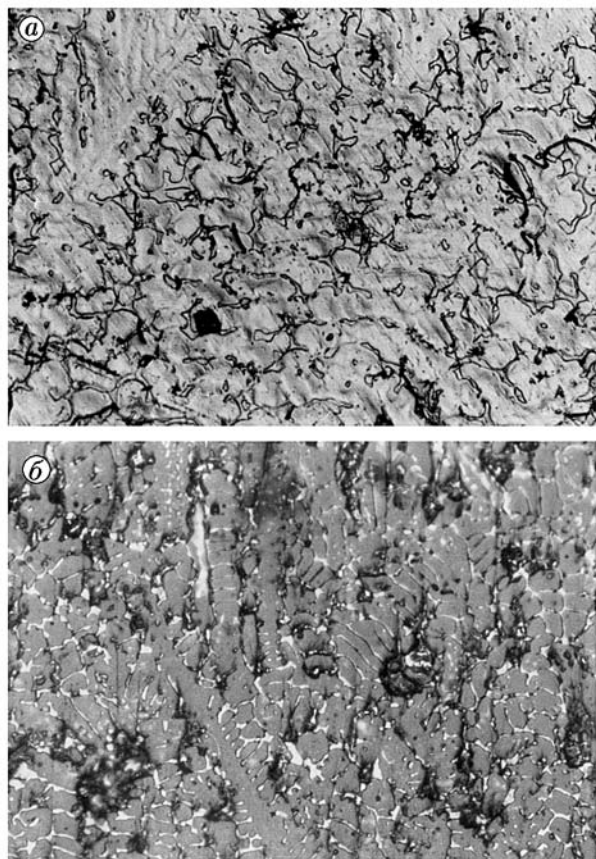


Рис. 4. Микроструктура ($\times 500$) образца состава $R2 = 0.4$:

a — слиток, травление в смеси HNO_3 — 15 мл, HF — 5 мл, H_2O — 80 мл; *b* — шлак

линии Al_2O_3 , т. е. некоторое, очень небольшое количество шлака попадает в слиток. На рис. 4, *a* темные линейчатые выделения, по-видимому, принадлежат шлаковым включениям. На рис. 3, *b* представлена рентгенограмма шлака. Основным компонентом является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, кроме того, обнаружены фазы TiO_2 и Ti_2O_3 . В небольшом количестве присутствуют также интерметаллиды TiFe_2 и TiFe (содержание последнего незначительно). Как следует из данных рис. 1, при горении состава $R2 = 0.4$ весь образующийся оксид алюминия находится в жидкой фазе. Что касается оксида титана, также находящегося в жидкой фазе, то согласно расчету (см. рис. 1) это должен быть TiO . Однако в действительности на рентгенограмме присутствуют линии оксидов TiO_2 и Ti_2O_3 . Поскольку горение происходило на воздухе при высокой температуре, можно полагать, что об-

разующийся монооксид доокислялся до более высоких степеней окисления.

Судя по диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ [6], из расплава, содержащего 50 мол. % Al_2O_3 , при температуре 2170 К конгруэнтно кристаллизуется двойной оксид Al_2TiO_5 . Слева и справа от эквимолярного состава существуют соответственно области эвтектических расплавов, кристаллизующихся при температурах около 1970 и 2070 К. В нашем случае в оксидном расплаве содержится более 60 мол. % Al_2O_3 , т. е. кристаллизация из оксидного расплава начинается при 2070 К. По данным [6] во всей области составов при температуре ≈ 1470 К имеет место эвтектоидное превращение с конечными продуктами Al_2O_3 и TiO_2 . Образование двойного оксида Al_2TiO_5 установлено также в тройной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—Ti}_2\text{O}_3$ [6]. Таким образом, идентифицированный выше состав шлака можно считать близким к равновесному при комнатной температуре.

На рис. 4, *b* видно, что в результате эвтектоидного распада образуются темно-серые зерна Al_2O_3 , собранные в дендритоподобные группы, и между ними светлые, равномерно распределенные прослойки оксида титана (визуально под микроскопом цвет прослоек слегка желтоватый). Микротвердость светлых прослоек в среднем составляет 9.3 ГПа, темно-серых зерен — 19.1 ГПа (табличные значения для TiO_2 7.8 ÷ 10.8 ГПа, для Al_2O_3 19.6 ÷ 21.5 ГПа [7]).

Полученные результаты хорошо согласуются с данными термодинамических расчетов [1] и диаграмм состояния [5, 6, 8], а также с ранее полученными экспериментальными результатами [4]. Можно отметить, что в большинстве случаев линии на рентгенограммах достаточно узкие, что свидетельствует о хорошо сформированной кристаллической решетке продуктов горения.

Рентгенограммы продуктов, полученных при горении в оболочке образца состава $R2 = 0.4$, практически ничем не отличались от приведенных на рис. 3.

В практическом плане образование покрытия из оксидов алюминия и титана на внутренней поверхности трубчатого образца представляет интерес с точки зрения разработки технологии нанесения керамического покрытия на стальные трубы; простота и дешевизна такой технологии очевидны. Ранее аналогичный результат был получен в работе [9] с использова-

нием железоалюминиевого термита и образованием покрытия из оксида алюминия. В нашем случае получено композиционное оксидное покрытие $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$. Возможно, покрытие такого состава будет иметь характеристики, отличающиеся от таковых для покрытия из оксида алюминия. В дальнейшем предполагается исследовать этот вопрос.

При горении образцов составов $R2 \geq 0.5$ фазоразделения не происходило, что детально обсуждалось в [4]. На рис. 5,а представлена рентгенограмма продуктов горения в оболочке образца состава $R2 = 0.5$. Видны линии металлической и оксидной фаз. К первым относятся линии интерметаллидов TiFe_2 и TiFe (здесь, как и в предыдущем случае, возможно присутствие фазы $\alpha\text{-Fe}$), а ко вторым — линии Al_2O_3 . Присутствие интерметаллида TiFe в заметно большем количестве, чем TiFe_2 , соответствует меньшему содержанию железа в данном составе по сравнению с составом $R2 = 0.4$.

По данным [4] в микроструктуре образцов состава $R2 = 0.5$ присутствуют три фазы. Их предположительный состав — TiFe_2 и Al_2O_3 с примесью оксида титана неустановленной степени окисления. По приведенным выше данным РФА для образцов состава $R2 = 0.5$ в оксидной смеси не обнаружены оксиды титана. В соответствии с проведенным выше анализом можно полагать, что в данном случае условия эксперимента способствовали окислению TiO только до оксида Ti_2O_3 . Этот оксид титана имеет тригональную решетку типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и может образовывать твердый раствор с оксидом алюминия. Согласно рассмотренным выше данным, для образцов состава $R2 = 0.4$ количество TiO , образующегося при горении, заметно больше (см. рис. 1), чем для образцов состава $R2 = 0.5$. В соответствии с [4] на образование твердого раствора с Al_2O_3 расходуется не весь окисленный до Ti_2O_3 монооксид. Оставшаяся часть, по-видимому, окисляется до высшего оксида TiO_2 , что и было установлено нами для образца состава $R2 = 0.4$. В случае же $R2 = 0.5$ можно полагать, что весь образующийся Ti_2O_3 находится в твердом растворе с Al_2O_3 .

На представленной на рис. 5,б рентгенограмме образца состава $R2 = 0.6$ никаких особенностей у пиков Al_2O_3 не наблюдается. Что касается агрегатного состава Al_2O_3 при температуре горения, то следует указать, что в продуктах горения меньшая часть Al_2O_3 при-

сутствует в виде оксидного расплава, а большая часть образуется в твердом состоянии (см. рис. 1). Отметим, что в продуктах горения расчетное содержание титана становится значительным. В этом случае в соответствии с диаграммой состояния системы Ti-Fe [5] следовало бы ожидать появления пиков, соответствующих интерметаллиду Ti_2Fe . Однако, поскольку в наших экспериментах горение образцов осуществлялось на воздухе, необходимо учитывать возможность частичного окисления интерметаллидов с образованием двойных субоксидов титана и железа. Этот вопрос также был рассмотрен в [5], причем было показано, что эти субоксиды имеют ГЦК-решетку с параметрами, близкими к параметру решетки Ti_2Fe . Таким образом, наряду с образованием интерметаллидов TiFe_2 и TiFe мы имеем дело с образованием субоксида $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ ($a = 1.1275$ нм).

Кроме того, на рентгенограмме рис. 5,б присутствуют линии нитрида титана TiN , причем в отличие от состава $R2 = 0.4$ в данном случае имело место свободное горение образца (образцы сохраняли форму исходной заготовки). Таким образом, в условиях данного эксперимента происходит частичное окисление интерметаллидов кислородом воздуха. При этом образуется титаножелезный субоксид, в то время как азот связывает часть титана в нитрид. Образование нитрида титана в качестве промежуточного продукта при окислении титана на воздухе наблюдалось в [10].

С точки зрения фазового состава продукты горения композиций $R2 = 0.7$ и $R2 = 0.8$ (рис. 5,в и 5,г соответственно) различаются только наличием TiN_xO_y в случае образца $R2 = 0.7$.

В таблице представлены данные по фазовому составу продуктов горения всех исследованных композиций. По этим результатам с учетом полученных ранее расчетных данных (см. рис. 1), можно сделать заключение, что с уменьшением доли высокоэнергетического железоалюминиевого термита наблюдаются:

- снижение суммарного тепловыделения,
- снижение адиабатической температуры горения (с температурной площадкой, соответствующей агрегатному фазовому превращению оксида алюминия, см. рис. 1,а,б)
- линейное уменьшение содержания железа в металлическом расплаве,
- почти линейное (в грубом приближении)

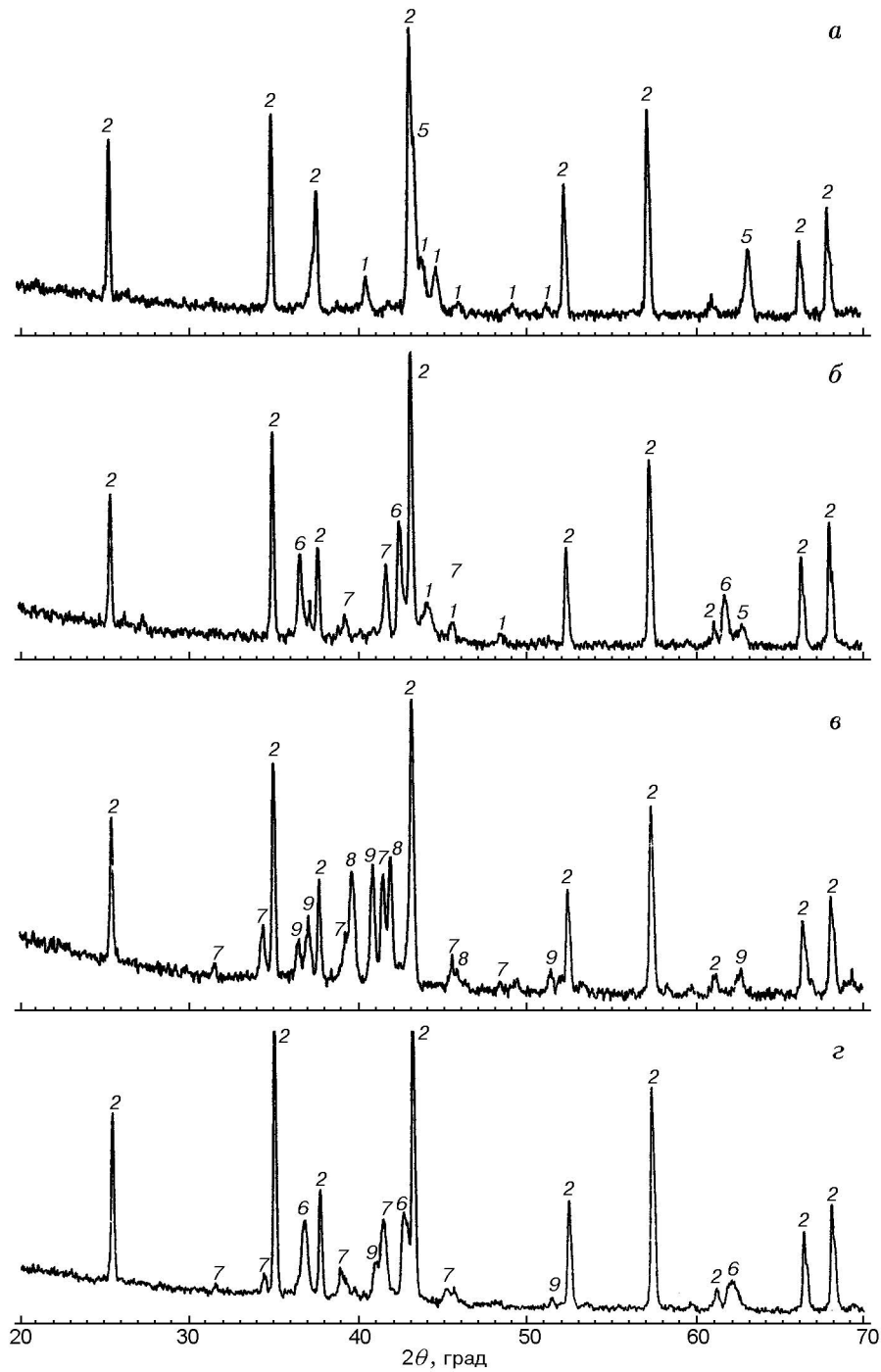


Рис. 5. Рентгеновские спектры продуктов горения составов композиционной термитной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$:

a — $R_2 = 0.5$, *б* — $R_2 = 0.6$, *в* — $R_2 = 0.7$, *г* — $R_2 = 0.8$; 1 — TiFe_2 , 2 — Al_2O_3 , 5 — TiFe , 6 — TiN , 7 — $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$, 8 — $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}$, 9 — TiN_xO_y

Фазовый состав продуктов горения термитных смесей R1 + R2

R2	T_{ad} , К	Вид продуктов			
		металлический расплав (расчет)	слиток (РФА)	шлаковый расплав (расчет)	шлак (РФА)
0.4	2397	Fe(ж) Ti(ж)	TiFe ₂ (т) α -Fe(т) ¹ Al ₂ O ₃ (т) ²	Al ₂ O ₃ (ж) TiO(ж)	Al ₂ O ₃ (т) Ti ₂ O ₃ (т) TiO ₂ (т) TiFe(т) ²
0.5	2319	Fe(ж) Ti(ж)	TiFe ₂ (т) TiFe(т) α -Fe(т) ¹	Al ₂ O ₃ (ж) TiO(ж) Al ₂ O ₃ (т) ²	Al ₂ O ₃ (т)
0.6	2319	Fe(ж) Ti(ж)	Ti ₄ Fe ₂ O(т) TiFe ₂ (т) TiFe(т)	Al ₂ O ₃ (ж) TiO(ж) Al ₂ O ₃ (т)	Al ₂ O ₃ (т) TiN
0.7	2319	Fe(ж) Ti(ж)	Ti ₄ Fe ₂ O(т) Ti ₃ Fe ₃ O(т)	Al ₂ O ₃ (т) TiO(ж) Al ₂ O ₃ (ж)	Al ₂ O ₃ (т) TiN _x O _y
0.8	2278	Fe(ж) Ti(ж)	Ti ₄ Fe ₂ O(т)	Al ₂ O ₃ (т) ³	Al ₂ O ₃ (т) TiN TiN _x O _y

Примечания. ¹ По данным металлографии. ² Присутствует в малом количестве. ³ Присутствует в металлическом расплаве только в твердой фазе.

увеличение содержания титана в металлическом расплаве,

— появление двух составляющих в общем выходе оксида алюминия: уменьшение содержания жидкого оксида алюминия (в момент зарождения) и соответственное увеличение содержания твердого оксида алюминия в пределах температурной площадки в пределах агрегатного фазового превращения (см. рис. 1, а, б), — нелинейное уменьшение, вплоть до нуля, содержания в оксидном расплаве монооксида титана.

Присутствие нитрида титана в продуктах горения можно объяснить следующим образом. Как отмечалось выше, при интерпретации результатов экспериментов надо учитывать одновременное действие ряда факторов:

— времени, так как процесс горения происходит сравнительно быстро (линейная скорость горения около 1 см/с);

— температуры, так как с ростом значений R2 (см. таблицу) происходит снижение температуры (с площадкой в интервале присутствия жидкого оксида алюминия);

— многофазности продуктов горения, так как при температуре горения образуются два расплава (металлический и шлаковый) с постоянно возрастающим содержанием твердой фазы (Al₂O₃);

— вторичные процессы фазообразования и кристаллизации, проходящие при остывании системы;

— присутствие воздуха.

В этих сложных условиях в горячей системе протекают процессы, определяющие конечный фазовый состав продуктов горения. В интервале составов, представленных в таблице, вначале, при $T_{ad} = 2397$ К, существуют расплавы железа и титана, расплав Al₂O₃ и TiO (см. рис. 1, а). Эти продукты, только успев появиться, сразу же начинают охлаждаться. При охлаждении системы металлический расплав кристаллизуется в виде интерметаллидов TiFe₂ и TiFe. При увеличении R2 и соответственно доли твердой фазы в продуктах горения имеет место температурная неоднородность продукта, поскольку реальная скорость процесса такова, что температурное равновесие не достигается. При этом кристаллизующиеся в воздухе интерметаллиды начинают связывать кислород, и чем больше областей с пониженной локальной температурой, тем значительнее степень окисления. При охлаждении в воздухе шлаковой части продуктов горения составов с R2 = 0.4 и 0.5 температурные условия способствуют быстрому окислению TiO до оксидов Ti₂O₃ и TiO₂, успевая пройти стадию образования нитридов и оксинитридов. Как отмечено выше, в случае R2 = 0.5 оксид Ti₂O₃, по-видимому, образует твердый раствор с Al₂O₃. При дальнейшем увеличении R2 возрастает доля титана в системе, но при этом температурные условия не обеспечивают полного окисления продуктов за время охлаждения. В результате происходит своего рода закалка промежуточных продуктов окисления, появляются TiN и TiN_xO_y.

Высказанные предположения заслуживают специального экспериментального исследования и обоснования.

ВЫВОДЫ

1. В формировании конечного фазового состава продуктов горения важное значение имеют вторичные процессы, идущие при охлаждении металлического и оксидного расплавов.

2. Существенное влияние на состав продуктов оказывает присутствие воздушной сре-

ды. В условиях проведения данных экспериментов в формировании конечных продуктов активное участие принимает атмосферный азот.

3. Полученные результаты представляют интерес с точки зрения поиска новых материалов и новых технологических вариантов изготовления материалов и изделий.

Авторы благодарны М. А. Сичинава за изготовление экспериментальных образцов и А. Ф. Беликовой за выполнение металлографического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кобяков В. П.** Композиционные термитные системы с оксидом титана // Хим. физика. 2004. Т. 23, № 12. С. 34–39.
2. **Плинер Ю. Л., Сучильников С. И., Рубинштейн Е. А.** Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М.: Металлургиздат, 1963.
3. **Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф., Лаппо С. И.** Аллюминотермия. М.: Металлургия, 1978.
4. **Кобяков В. П., Беликова А. Ф.** Макро- и микроскопические аспекты формирования продуктов в дисперсной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$, горящей в режиме СВС // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 3. С. 79–88.
5. **Корнилов И. И.** Титан. М.: Наука, 1975.
6. **Агеева Д. Л., Шведов Л. В.** Диаграммы состояния неметаллических систем. М.: ВИНТИ, 1970. Т. 5.
7. **Физико-химические свойства окислов: Справочник** / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др. М.: Металлургия, 1978.
8. **Вол А. Е.** Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз, 1962. Т. 2.
9. **Фукуя Я., Хираи С.** Получение керамических покрытий труб термитной реакцией // Гидзюцу сире (Технические материалы). 1989. Т. 58, № 3. С. 14–16.
10. **Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Пonomарев В. И. и др.** Динамическая рентгенография фазообразования в процессе СВС // Докл. АН. 1993. Т. 328. С. 72–74.

*Поступила в редакцию 14/III 2006 г.,
в окончательном варианте — 15/XII 2006 г.*