

ЛИТЕРАТУРА

1. Phipps K. A., Munir Z. A., Holt J. B. // J. of Material Sci.— 1987.— 22.— P. 159—169.
2. Wang L. L., Munir Z. A., Holt J. B. // Metallurgical Trans. B.— 1990.— 21B — P. 567—577.
3. Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Штейнберг А. С. и др. Методологические основы изучения кинетики химических реакций в условиях программированного нагрева. Репринт.— Черноголовка. 1979.
4. Барзыкин В. В. // Тепломассообмен в процессах горения.— Черноголовка. 1980.
5. Дорожнев И. Н., Штессель Э. А. Роль поверхности контакта при горении гетерогенных конденсированных систем // ФГВ.— 1991.— 27, № 6.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 20/XI 1992

УДК 621.3.0.42.15

А. В. Комаров, П. Б. Авакян, М. Д. Нерсесян

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

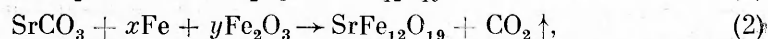
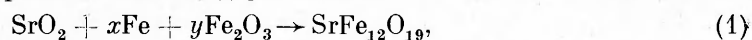
Исследованы закономерности распространения фронта горения и влияние некоторых факторов (соотношение исходных компонентов, относительная плотность синтезируемых образцов, избыточное давление кислорода и размер частиц порошка железа) на температуру и скорость горения в системах Fe — Fe₂O₃ — SrO₂ — O₂ и Fe — Fe₂O₃ — SrCO₃ — O₂. Показано, что, варьируя указанными факторами, можно реализовать различные условия синтеза. Установлено, что СВС-технология порошков гексаферрита стронция позволяет получить изделия с высокими электрофизическими характеристиками.

Магнитотвердые ферриты в последнее десятилетие нашли широкое применение во многих отраслях науки и техники [1]. Среди таких материалов ферриты на основе оксида стронция занимают особое положение из-за высокой коэрцитивной силы и электросопротивления. Технология производства ферритов долгое время практически не изменялась и основывалась на печном синтезе, который имеет ряд недостатков: продолжительность процесса, энергоемкость, использование сложного, дорогостоящего оборудования и т. д. Недостатки, присущие традиционной технологии, удается частично исключить при применении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который успешно применяется при синтезе оксидов, боридов, силицидов и других материалов [2—4].

Методика эксперимента

Сырье, применяемое при синтезе ферритов, должно обеспечивать стабильность химического состава и высокое качество продуктов, оно должно быть доступным и удобным при работе. В промышленности обычно применяется оксид железа, который использовался и в данной работе (горючее — порошок железа, окислитель — кислород). Что касается стронцийсодержащего компонента, то наиболее перспективны с этой точки зрения — карбонат (SrCO₃) и пероксид стронция (SrO₂). Применение оксида стронция (SrO) в составе шихты нежелательно из-за его высокой гигроскопичности.

Таким образом, синтез гексаферрита стронция в настоящей работе осуществляли в режиме СВС по двум схемам:



где $2 < x < 7$; $5 > y > 2,5$. Все используемые реактивы были квалифика-

лии ЧДА дисперсностью менее 75 мкм. Исходные компоненты в заданных соотношениях тщательно перемешивали, засыпали в кварцевую лодочку или прессовали в таблетки диаметром 15—45 и высотой 35—60 мм до относительной плотности $\Delta = 0,15 \div 0,45$.

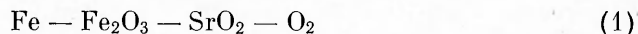
Эксперименты проводили в реакторе проточного типа в токе кислорода и в бомбе постоянного давления. В первом случае расход кислорода поддерживался на уровне 1 л/с. Горение образцов инициировали кратковременной подачей теплового импульса, а температуру при горении $T(t)$ измеряли хромель-алюмелевыми и платинородиевыми термопарами (ППР-10/0) (диаметр проволоки 200 мкм).

Термо-ЭДС термопар преобразовывались в отклонение световых лучей гальванометров осциллографа НО73-3М и записывались на ультрафиолетовой ленте или отражались на экране цифрового запоминающего осциллографа С9-8.

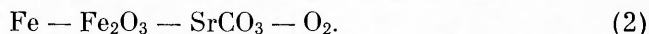
Скорость горения измеряли термопарами, запрессованными на определенном базовом расстоянии, а также секундомером. Продукты горения подвергались рентгенофазовому анализу (РФА) дифрактометром ДРОН-3М (Со K_2 -излучение). Анализы по магнитным характеристикам проводили на магнитометре фирмы «EG&G» (США). Кривые ДТА и ТГ снимали с помощью термоанализатора TAG-24 фирмы «SETARAM» (Франция).

Некоторые закономерности горения

Эксперименты проводили с системами



и



Изучали влияние исходных факторов (содержание железа в исходной шихте, его дисперсность, плотность исходной шихты, массу синтезируемой шихты и давление кислорода) на характер распространения фронта горения, линейную скорость горения u_r , максимальную температуру T_r , а также на фазовый состав конечного продукта.

Эксперименты показали, что система 1 способна поддерживать СВС при массовом содержании порошка железа $\alpha > 10\%$, а при $\alpha > 19\%$ горение проходит в стационарном режиме. В системе 2 эти параметры сдвигаются в сторону увеличения α до 12 и 21% соответственно. Излом продуктов СВС при $\alpha = 18 \div 30\%$ имеет послойную структуру (рис. 1). По мере продвижения в глубь насыпки продукт становился более плотным с большим содержанием конечного продукта. В случае $\alpha > 30\%$ наблюдается сильное плавление с выбросом продуктов из зоны реакции, а продукт СВС представляет собой расплав стального цвета с большим количеством внутренних полостей. Интересно, что при $\alpha = 43\%$ отмечен разрыв фронта горения — появились очаги горения перед фронтом. Это, по-видимому, связано с резким увеличением теплопроводности смеси из-за роста металлической составляющей.

В области температур 760—780 К при $\alpha = 12 \div 25\%$ в системе 1 существует плато, где T постоянна или изменяется незначительно (рис. 2). При $\alpha > 25\%$ температурные пороги явно не фиксируются, что связано с быстротечностью реакции. Для системы 2 плато находится при $T = 1470 \div 1500$ К, что соответствует температуре разложения SrCO_3 до SrO [5].

Образование плато в системе 1 объясняется наличием эндотика при $T = 776$ К на ДТА-кривой, при этом кривая ТГ фиксирует значительную потерю массы (рис. 3). Это говорит о том, что при нагреве до температуры 776 К в системе 1 идет химическая реакция с поглощением тепла, которую можно связать с разложением пероксида стронция до SrO .

На основании термограмм изучены зависимости скорости и температуры горения от соотношения исходных компонентов при синтезе с пла-

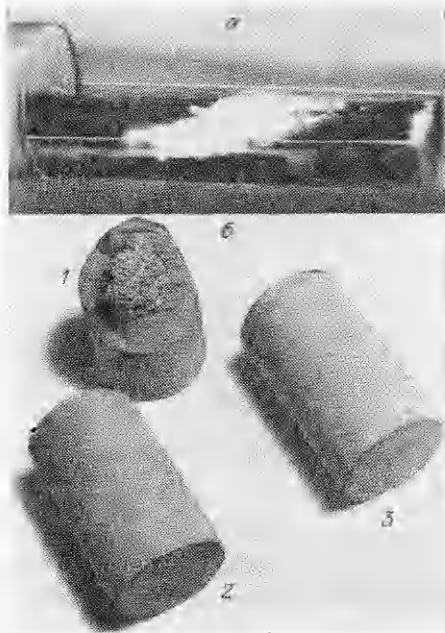


Рис. 1. Внешний вид процесса горения и продуктов СВС.

α — очаг горения перед основным фронтом;
 σ — внешний вид и излом продуктов СВС;
 1 — стационарное горение, 2 — излом, 3 — спиновое горение.

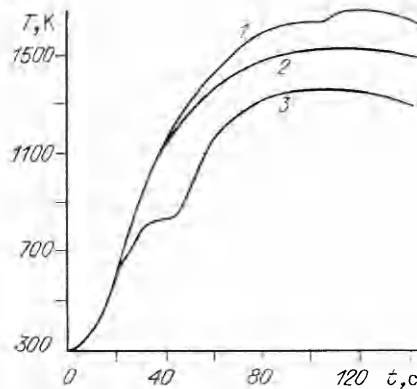


Рис. 2. Характерные термограммы СВС-процесса в системах 1 (2, 3) и 2 (1); $\Delta = 0,35$.

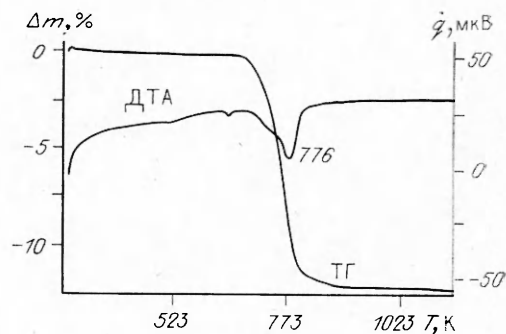
1 — $\alpha = 21\%$, $p_{II} = 0,3$ МПа; 2 — $\alpha = 35\%$, 3 — $\alpha = 12\%$.

сышной плотностью шихты (рис. 4). Измерения показали, что в обеих системах зависимость $T_r(\alpha)$ сначала резко возрастает, а затем стабилизируется, что обусловлено плавлением. В общем случае можно сказать, что кривые на рис. 4 характерны для систем металл — газ [6]. В зависимости от значения α в системе 1 можно выделить три характерные зоны, в которых осуществляются разные режимы горения. В области I СВС возможен только при предварительном прогреве шихты. В зоне II наблюдается нестационарный режим горения. При $\alpha > 21\%$ горение осуществляется в стационарном режиме III.

Как следует из рис. 4, температура синтеза в системе 1 примерно на 200 К выше, чем в системе 2. Вероятно, это объясняется присутствием активного кислорода в системе 1, который выделяется при разложении перекиси стронция. Хотя выделенного кислорода мало для поддержания реакции горения, он благоприятно действует на формирование феррита. Так, РФА конечных продуктов горения показал, что при одинаковых исходных условиях синтеза в системе 1 выход конечного продукта больше.

Анализ данных по измерению скорости горения показал, что значения u_r увеличиваются незначительно вплоть до $\alpha = 35\%$, а затем резко возрастают. Это может быть обусловлено высоким содержанием железа в системе, что обеспечивает предварительный прогрев слоев шихты, еще не вступивших в реакцию, за счет увеличения теплопроводности, т. е. находящегося перед фронтом горения. Этим же фактом можно объяснить случай разрыва фронта горения, описанный выше.

Рис. 3. Кривые дифференциально-термического и термогравиметрического анализов исходной смеси в системе 1 ($\alpha = 21\%$, Δm — потеря веса, q — тепловая мощность).



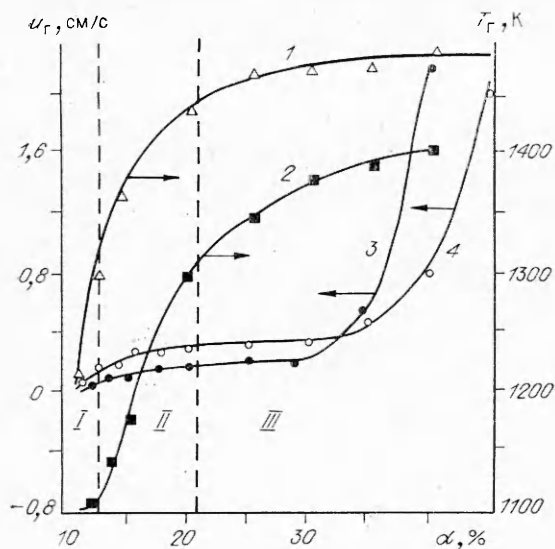


Рис. 4. Зависимость $T_g(\alpha)$ и $u_g(\alpha)$.
1, 4 — система 1; 2, 3 — система 2.

возможно. В системе 1 наблюдается стационарный фронт горения, переходящий в спиновый при $\Delta > 0,40$. Для системы 2 этот предел несколько ниже и соответствует $\Delta > 0,37$. При этом вблизи пределов горения конечный продукт содержит большое количество непрореагировавших компонентов.

С целью изучения влияния избыточного давления кислорода p_k на параметры СВС проведены эксперименты в бомбе постоянного давления (рис. 5, в). Использовался образец диаметром 35 и высотой 50 мм ($\Delta = 0,35$). В образец запрессовывались терморары. Показано, что при увеличении давления температура и скорость горения в обеих системах возрастают и при $p_k = 0,5 \div 0,6$ выходят на плато, что связано с плавлением. Рентгенофазный анализ продуктов СВС показал, что избыточное давление кислорода не оказывает существенного влияния на выход ко-

Влияние среднего размера частиц порошка железа δ на T_g и u_g иллюстрирует рис. 5, а. С уменьшением δ значения T_g и u_g в обеих системах возрастают вследствие увеличения поверхности контактов между реагирующими компонентами.

На рис. 5, б показаны зависимости T_g и u_g от относительной плотности пихты Δ при увеличении последней от насыпной до 0,45. С ростом Δ значения T_g и u_g в обеих системах уменьшаются, что связано с фильтрационными затруднениями подвода кислорода в зону горения. При $\Delta > 0,45$ инициировать горение рассматриваемых составов оказалось невозможным.

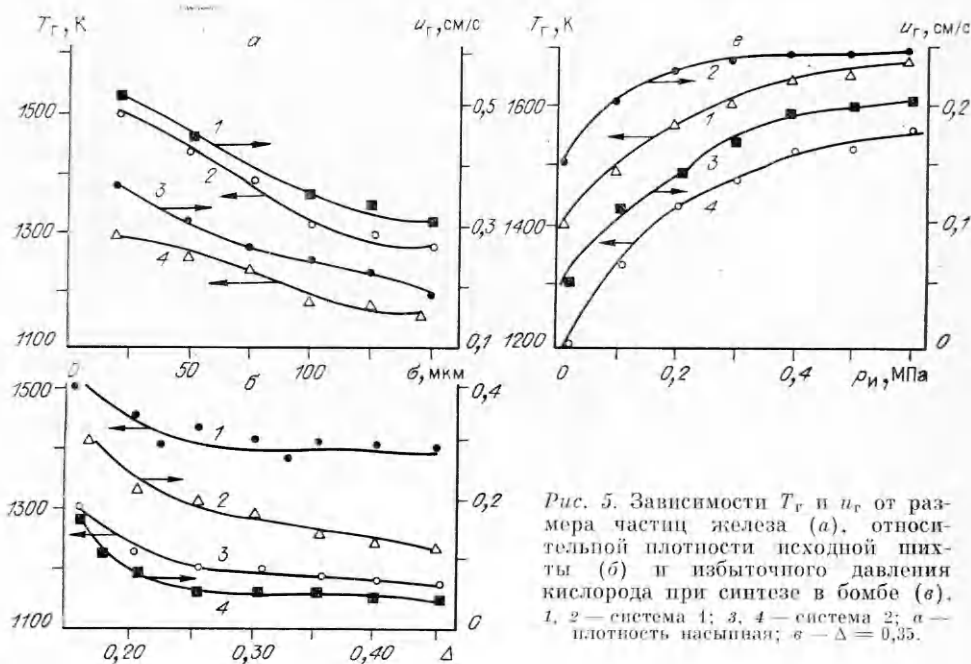
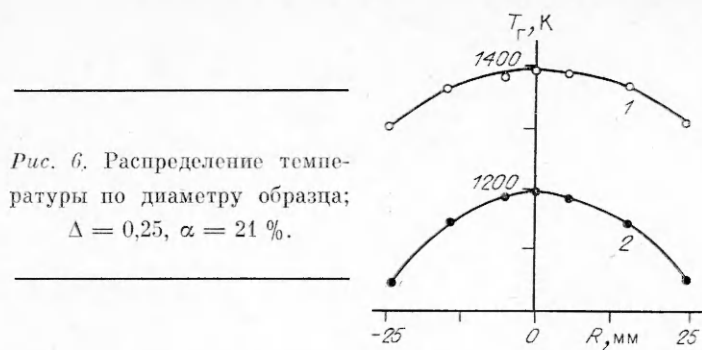


Рис. 5. Зависимости T_g и u_g от размера частиц железа (а), относительной плотности исходной пихты (б) и избыточного давления кислорода при синтезе в бомбе (в).
1, 2 — система 1; 3, 4 — система 2; α — плотность насыпная; $\delta - \Delta = 0,35$.



зачного продукта. Поэтому синтез данной системы в бомбе нецелесообразен из-за усложнения аппаратного оформления СВС.

Определенный интерес представляют данные об искривлении фронта горения. Для этого термопары устанавливались в спрессованные образцы на различную глубину. Как видно из рис. 6, в системах 1 и 2 по мере удаления от центра образца значения T_r уменьшаются. В обоих случаях это обусловлено теплопотерями. Меньшее падение T_r в системе 1 связано с наличием внутреннего источника кислорода, что оказывает существенное влияние на поддержание горения внутри спрессованного образца.

Таким образом, все перечисленные выше факторы (соотношение исходных компонентов, относительная плотность образцов, избыточное давление кислорода и размер частиц) сильно влияют на характер распространения фронта горения и на параметры процесса. Варьируя эти параметры, можно реализовать различные условия синтеза, что очень важно как для исследования закономерностей процесса, так и разработки оптимальных условий синтеза. Обращает на себя внимание тот факт, что оптимальная температура синтеза находится в интервале $1300 \div 1500$ К, т. е. близка к температурам традиционной печной технологии.

Эти же факторы сильно влияют на фазовый состав продуктов. Однако, как показали результаты РФА, во всех интервалах изменения плотности, давления и других параметров степень ферритизации продуктов СВС составляет $80-85\%$. Практически однофазный продукт получается после кратковременного ($\sim 0,5$ ч) отжига при $T \leq 1500$ К.

Здесь необходимо напомнить, что процесс получения изделий из ферритов включает в себя две стадии термообработки — первичный отжиг (ферритизация) и спекание образцов в форме конечного изделия. СВС заменяет первую стадию обжига, самую энергоемкую и продолжительную. Порошки после СВС пригодны для получения различных изделий методом спекания. Изделия, полученные из СВС-ферритов, не уступают промышленным. Они характеризуются малым разбросом функциональных свойств. Так, на основе СВС-технологии получены образцы анизотропного гексаферрита стронция, которые обладали коэрцитивной силой ~ 360 кА/м и остаточной намагниченностью $0,31$ Тл. Эти параметры находятся в хорошем соответствии с литературными данными [7—10] и с лучшими промышленными образцами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спеченные материалы для электротехники и электроники: Справочник/Под ред. Р. Г. Гнесина.— М.: Металлургия, 1981.
2. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. // Докл. АН СССР.— 1972.— 204, № 2.— С. 366—369.
3. А. с. 1451975. Способ получения пикель-цинкового феррита/И. Б. Авакян, М. Д. Нерсесян и др.
4. Мартirosян К. С., Авакян П. Б., Нерсесян М. Д. и др. СВС гексаферрита бария/АН СССР. ИСМ.— Препр.— Черноголовка, 1990.
5. Рабинович В. А., Хавин Э. Я. Краткий химический справочник.— М.: Химия, 1977.— С. 62—64, 99—100.

6. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок // АН СССР. ИСМ.— Препр.— Черноголовка, 1989.
7. Рабкин Л. И., Соскин С. А., Энгштейн Б. Ш. Ферриты.— Л.: Энергия, 1968.
8. ГОСТ 24063-80. Ферриты магнитотвердые.
9. Постоянные магниты: Справочник/Под ред. Ю. М. Пятипа.— М.: Энергия, 1980.
10. Лятюк Л. М., Журавлев Г. И. Химия и технология ферритов—Л.: Химия, 1983.— С. 193—201.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 23/Х 1992

УДК 541.126.

Ю. И. Бабенко, Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк

ВЗРЫВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

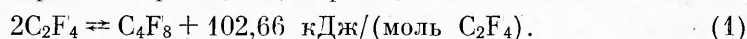
На основе кинетики димеризации и экспериментальных данных по тепловому взрыву определены условия зажигания тетрафторэтилена на горячей стенке. Предложена математическая модель неизотермической полимеризации на плоской стенке и в каверне с учетом теплоотвода в стенку и газовую фазу. Установлены условия возникновения взрывоопасных ситуаций и получены выражения для времени индукции.

Тetraфторэтилен (ТФЭ) является исходным сырьем для получения фторопластов. Процесс полимеризации ТФЭ сопровождается большим тепловыделением (191 кДж/моль) и представляет потенциальную опасность, так как ТФЭ — термодинамически нестабильное вещество, способное разлагаться в режиме горения на сажу и тетрафторметан [1].

Особую опасность представляет процесс неконтролируемой полимеризации ТФЭ на стенках технологического оборудования. Критические условия воспламенения ТФЭ на поверхности образующегося фторопласта были найдены на основе кинетических представлений об экзотермических превращениях в газовой фазе и анализа математической модели низкотермической полимеризации.

Тепловой взрыв ТФЭ в процессе реакции димеризации

При увеличении температуры ТФЭ до 200—300 °С с заметной скоростью начинает протекать реакция димеризации



Константа скорости реакции, согласно [2],

$$10^{6,4} \exp\left(-\frac{131 \cdot 10^3}{RT}\right), \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}). \quad (2)$$

Реакция образования октафторциклобутана (ОФЦБ) экзотермична с адиабатическим разогревом ~1000 К, что указывает на возможность протекания реакции в режиме теплового взрыва.

Критические параметры теплового взрыва ТФЭ определены в лабораторной установке с объемом реакционного сосуда 150 см³ в диапазоне изменения давления $p = 0,1 \div 1,0$ МПа (рис. 1). Сравнение экспериментальных и расчетных величин подтверждает предположение о ведущей роли реакции димеризации в процессе взрыва ТФЭ.

При анализе полученных термограмм отмечено резкое снижение фиксируемого при взрыве разогрева при уменьшении давления паров ТФЭ до 0,3 МПа.

Хроматографический анализ состава продуктов сгорания показал, что в области $p > 0,3$ МПа взрыв ТФЭ протекает до конечных продуктов (сажа и тетрафторметан), а при $p < 0,3$ МПа продукты взрыва содержат ОФЦБ и ТФЭ. Полученный результат указывает на то, что в

© Ю. И. Бабенко, Я. А. Лисочкин, В. И. Позняк, 1993.