

УДК 546

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АЗОТА И СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ В СМЕСИ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ НА ГОРЕНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ

С. Л. Силяков, В. А. Горшков, В. И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
ssl@ism.as.ru

Показана возможность получения литых оксинитридов алюминия в режиме горения железоалюминиевого термита в среде азота. Горение осуществляли в герметичном реакторе при начальном давлении азота до 10 МПа. Показано влияние начального давления азота и содержания алюминия (сверх стехиометрического) в исходной смеси на содержание связанного азота в оксидном продукте синтеза. На основании термодинамического расчета и экспериментальных результатов предложена модель химического превращения исходной смеси в волне горения в условиях образования двухфазного высокотемпературного расплава.

Ключевые слова: горение, автоволновой синтез, диспергирование, температура горения, сепарация фаз, продукты горения, литой оксинитрид алюминия.

### ВВЕДЕНИЕ

Для создания новых материалов методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) необходимо детальное исследование закономерностей горения и химических превращений в волне горения [1, 2]. Большое внимание в этих исследованиях уделяется горению смесей термитного типа, которые используют для получения литой керамики и композиционных материалов [3–6]. Перспективным для практики направлением является синтез литых оксидных материалов, основы которого заложены в 1980–1990-е годы [3–9]. В последнее время выполнен цикл работ [10–14], обусловленный интересом практики к литой оксидной керамике. В рамках этих исследований показано, что при проведении синтеза под давлением азота в смеси оксидов хрома с алюминием может формироваться литая оксинитридная керамика [15].

В данном исследовании изучены закономерности горения системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  в среде азота и возможность его введения в оксидную фазу продуктов горения.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах в качестве исходных

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00326).

© Силяков С. Л., Горшков В. А., Юхвид В. И., 2012.

компонентов использовали полидисперсные порошки:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки «ч», Al марки АСД-1 и технический азот. Подготовленные смеси помещали в кварцевые стаканчики диаметром 16 мм и высотой 50 мм и в графитовые стаканы диаметром 40 мм и высотой 100 мм. Масса смеси составляла 15 г в первом случае и 100 г во втором. Синтез проводили в лабораторном реакторе с прозрачными окнами и рабочим объемом 3.5 л под давлением азота  $p = 0.1 \div 10$  МПа. Смесь воспламеняли вольфрамовой электроспиралью. После сгорания и полного охлаждения продукты горения (синтеза) извлекали из реактора и анализировали.

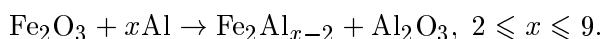
В экспериментах проводили видеосъемку, определяли среднюю линейную скорость горения ( $u$ ), относительную массу металлического слитка ( $\eta$ ), относительную потерю массы смеси при горении ( $\delta\eta$ ), а также регистрировали пределы горения и сепарации металлической и оксидной фаз по массовой доле ( $\alpha$ ) алюминия в исходной смеси. Перечисленные выше параметры рассчитывали по формулам

$$u = \frac{h}{t_b}, \quad \eta = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \%, \quad \delta\eta = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100 \%,$$

где  $h$  — высота слоя исходной смеси,  $t_b$  — время горения смеси,  $m_1$  — масса металлического слоя,  $m$  — масса продуктов горения,  $m_0$  — масса исходной смеси. Содержание элементов в продуктах горения определяли методами классического химического анализа: азот — мето-

дом Дюма, алюминий — методом комплексонометрического титрования, железо — спектрофотометрическим методом, кислород — методом восстановительной плавки в потоке инертного газа. Термодинамический расчет температуры горения и равновесного состава продуктов горения проводили по программе «Термо» [16].

Исходные составы рассчитывали по схеме



В экспериментах и расчетах содержание компонентов в исходной смеси удобнее определять в массовых долях. Массовую долю Al находили по формуле

$$\alpha = \frac{x\mu(\text{Al})}{x\mu(\text{Al}) + \mu(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot 100 \%,$$

где  $\mu(\text{Al})$ ,  $\mu(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  — молекулярные массы алюминия и оксида железа.

Термодинамический расчет показал, что расчетная адиабатическая температура горения стехиометрической смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  достигает значения  $T_b = 3500$  К при давлении газа  $p > 3$  МПа (рис. 1). При увеличении содержания Al в исходной смеси температура горения незначительно возрастает, а далее монотонно снижается (рис. 2). Исходя из термодинамического расчета, можно сделать вывод, что система  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{Al}$  позволяет получать высокотемпературный расплав  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в широком интервале давлений и соотношений  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и Al.

В экспериментах изучена возможность введения азота в расплав оксида алюминия, получения оксинитрида алюминия с последующей его гравитационной сепарацией от металлической фазы.

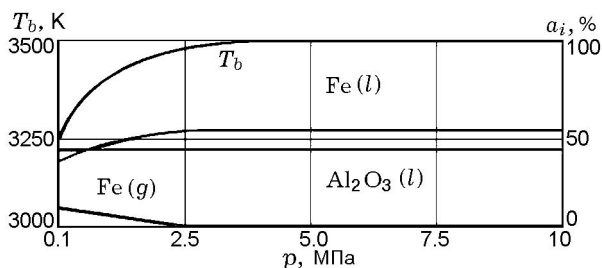


Рис. 1. Влияние давления газа на расчетный равновесный состав ( $a_i$ ) конечных продуктов и температуру горения ( $T_b$ ) для исходной смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$

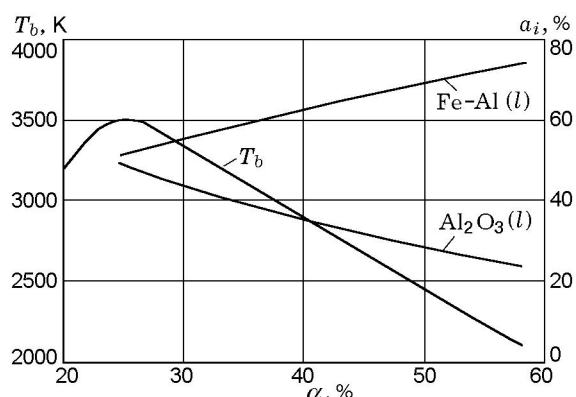


Рис. 2. Влияние массовой доли (избытка) алюминия в исходной смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$  на расчетный равновесный состав конечных продуктов и температуру горения ( $p = 5$  МПа)

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах изучали феноменологию синтеза, регистрировали пределы горения, плавления и сепарации оксидной и металлической фаз по содержанию Al в исходной смеси, определяли линейную скорость распространения фронта горения, относительную массу диспергированного при горении вещества, относительную массу оксидного слоя.

### Влияние давления азота в реакторе на закономерности автоволнового синтеза

В экспериментах по горению смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  было показано, что давление азота в реакторе оказывает заметное влияние на характеристики автоволнового синтеза (рис. 3). В интервале давлений  $0.1 \div 4$  МПа скорость горения  $u$  возрастает в два раза, а затем практически не меняется. Под действием

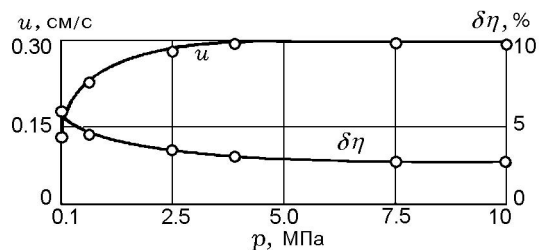


Рис. 3. Влияние давления азота на скорость горения смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  и относительную потерю массы смеси при горении ( $m_0 = 15$  г)

давления потеря массы за счет диспергирования уменьшается от  $5 \div 7$  до  $2 \div 3$  %. Во всем изученном интервале давления полнота гравитационной сепарации фаз близка к 100 %, а относительная масса оксидного слоя ( $1 - \eta$ ) составляет  $45 \div 50$  %. Продукты синтеза четко разделяются на два слоя, металлический и оксидный, и практически не имеют сцепления друг с другом. Химический и рентгенофазовый анализы оксидного и металлического слоев показали:

- оксидный слой представляет собой твердый раствор оксида железа ( $2 \div 3$  %) в корунде, а максимальное содержание растворенного азота в нем не превышает 1.0 %;
- металлический слой представляет собой раствор Al ( $\approx 1.0$  %) и N ( $\approx 0.3$  %) в железе.

#### Влияние содержания алюминия на автоволновое химическое превращение в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{Al}$

С ростом содержания Al в смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{Al}$  скорость горения проходит через максимум (при  $\alpha = 30$  % максимальная скорость горения составляет 0.35 см/с), а потеря массы смеси практически не меняется:  $\delta\eta \approx 2.5$  % (рис. 4). Полнота выхода металлической фазы в слиток достигает максимума и снижается до нуля (рис. 5). Интервал содержания Al в исходной смеси, при котором происходит полное разделение металлической и оксидной фаз, составляет  $\alpha = 25 \div 50$  %.

Химический анализ показал, что с ростом содержания Al в исходной смеси массовое содержание азота [N] в оксидном слое растет от 1.0 до 1.7 % (рис. 5), а металлические слои представляют собой различные алюми-

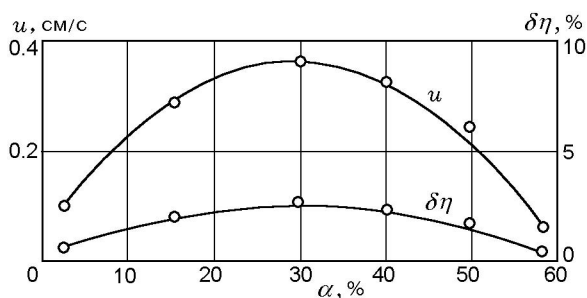


Рис. 4. Влияние массовой доли Al на скорость горения смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{Al}$  и относительную потерю массы смеси при горении ( $m_0 = 15$  г,  $p_0 = 8$  МПа)

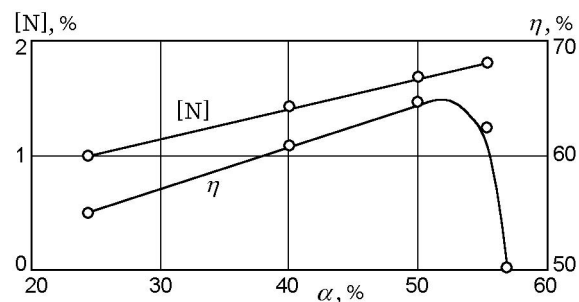


Рис. 5. Влияние массовой доли Al на полноту выхода металлической фазы в слиток и содержание азота в оксинитридном слое ( $m_0 = 15$  г,  $p_0 = 8$  МПа)

ды железа с массовым содержанием азота в них  $0.1 \div 0.3$  %.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В экспериментальном исследовании получены следующие наиболее важные результаты:

- смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{Al}$  способна гореть в широком интервале соотношений  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и Al (см. рис. 4). В диапазоне  $p = 0.1 \div 3$  МПа при увеличении давления скорость горения растет, а при большем давлении выходит на насыщение (см. рис. 3);

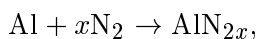
- рабочим интервалом для получения оксинитридов алюминия является  $\alpha = 25 \div 50$  %, в котором массовое содержание азота растет от 1 до 1.7 % и реализуется практически полная гравитационная «очистка» Al—O—N от металлической фазы. При большем содержании Al в исходной смеси получить «чистый» оксинитрид алюминия в условиях проведенных экспериментов не удается.

Из сопоставления экспериментальных результатов с результатами термодинамического расчета следует, что тенденции поведения расчетной температуры горения (см. рис. 1) и линейной скорости горения (см. рис. 3) совпадают. С ростом температуры горения на 250 К скорость горения возрастает примерно в два раза. Это свидетельствует в пользу классической экспоненциальной связи скорости горения и температуры [17, 18]. Причиной роста температуры горения с ростом давления является уменьшение теплотрат на образование паров железа в составе равновесных продуктов горения.

Следует также отметить, что вблизи найденного предела горения по массовому содержа-

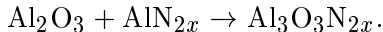
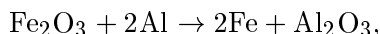
нию Al ( $\alpha = 60\%$ ) расчетная температура горения близка к температуре плавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Исходя из представлений о горении безгазовых систем, результатов термодинамического расчета и экспериментальных результатов можно представить следующую схему химического превращения исходной смеси в волне горения. В низкотемпературной зоне волны горения, где температура меньше температуры плавления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и возможна фильтрация азота в исходный образец, происходит взаимодействие алюминия и азота:



при этом массовое содержание азота меняется с 1 на 1.7 %, что соответствует 2.9 и 4.6 % AlN (рис. 5).

Последующие химические превращения протекают во фронте вблизи температуры горения  $T_b - T_* \leq RT_b^2/E$  в жидкофазной среде:



Результатом химического превращения является образование двухфазного высокотемпературного расплава. Под действием гравитации металлическая и оксидная (оксинитридная) фазы расслаиваются, а затем при охлаждении расплава кристаллизуются. Полнота «очистки» оксинитридного слоя от металлической фазы, определяется условиями гравитационной сепарации фаз (соотношением скоростей охлаждения двухфазного расплава и гравитационной сепарации) [6, 9, 12]. В экспериментах наибольшая полнота сепарации фаз выявлена для составов с высокой температурой горения и большой массой исходной смеси ( $m_0 = 100$  г, графитовая форма диаметром 40 мм), что хорошо укладывается в представления об оптимальных условиях полного фазоразделения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000.
2. SHS-Bibliography (1967–1995) // Intern. J. of SHS. — 1996. — V. 5, N 4.
3. Мержанов А. Г., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 255, № 1. — С. 120–123.
4. Каратасков С. А., Юхвид В. И., Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 6. — С. 41–43.
5. Yuxhvid V. I. Modification of SHS-processes // Pure and Appl. Chem. — 1992. — V. 64, N 7. — P. 977–988.
6. Левашов А. Е., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Бином, 1999.
7. Силяков С. Л., Песоцкая Н. С., Юхвид В. И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и свойства абразивного композиционного материала на основе корунда // Неорг. материалы. — 1995. — Т. 31, № 3. — С. 351–357.
8. Yuxhvid V. I., Maklakov S. V., Zhirkov P. V., Gorshkov V. A., Timokhin N. N., Dovzhenko A. Y. Combustion synthesis and structure formation in a model Cr—CrO<sub>3</sub> self-propagating high — temperature synthesis system // J. Mater. Sci. — 1997. — V. 32. — P. 1915–1924.
9. Yuxhvid V. I. Technology of SHS casting // SHS of Materials. — New-York: Taylor and Francis Inc., 2002. — P. 238–253.
10. Тарасов А. Г., Горшков В. А., Юхвид В. И. Конкурирующие химические превращения в волне горения смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$  // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 87–91.
11. Tarasov A. G., Gorshkov V. A., Yuxhvid V. I., Sachkova N. V. Self-propagating high-temperature synthesis of oxide solid solution  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  // Intern. J. of SHS. — 2005. — V. 2, N 14. — P. 125–130.
12. Юхвид В. И. Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи // Цв. металлургия. — 2006. — № 5. — С. 62–78.
13. Горшков В. А., Самборук А. А., Юхвид В. И. Формирование химического и фазового составов при горении смесей термитного типа на основе оксидов хрома, лантана и кальция // Хим. физика. — 2009. — Т. 28, № 8. — С. 72–75.
14. Тарасов А. Г., Горшков В. А., Юхвид В. И. Фазовый состав и микроструктура твердых растворов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Неорг. материалы. — 2007. — Т. 43, № 7. — С. 819–823.
15. Горшков В. А., Тарасов А. Г., Юхвид В. И. Автоволновой синтез литых оксинитридов алюминия с высоким содержанием алюминия // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 4. — С. 1–5.

- 
16. **Shiryaev A.** Thermodynamics of SHS processes: an advanced approach // Intern. J. of SHS. — 1995. — V. 4, N 4. — P. 351–362.
17. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.** Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.
18. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.

*Поступила в редакцию 22/V 2011 г.*

---