

УДК 546

СТРУКТУРНАЯ СХЕМА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} + \text{AlN}$ В СРЕДЕ АЗОТА

С. Л. Силяков, В. И. Юхвид, Н. В. Сачкова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН
142432 Черногловка, ssl@ism.ac.ru

Изучена стадийность химического превращения в волне горения экзотермической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{AlN}$ в среде азота с использованием оригинальной методики останова фронта горения. Установлено, что в стехиометрической смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/6\text{Al}$, разбавленной 35 % (мас.) AlN , остановка фронта горения происходит после сгорания столба смеси $30 \div 40$ мм. Методами локального анализа исследованы зоны остановленной волны горения. Показано, что алюмотермическое восстановление оксида железа (III) до алюминидов железа протекает стадийно, через образование двойного оксида $(\text{FeAl})_x\text{O}_y$, имеющего переменный химический состав. Конечные продукты синтеза включают в себя оксинитрид алюминия, алюминид железа и непрореагировавший нитрид алюминия.

Ключевые слова: остановка фронта горения, смесь термитного типа, волна горения, стадийность восстановления, синтез.

DOI 10.15372/FGV20210408

ВВЕДЕНИЕ

Образование литых тугоплавких материалов из смесей термитного типа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) — сложный многостадийный процесс. В ходе синтеза реализуются три основные стадии — горение экзотермической смеси, фазоразделение продуктов синтеза, остывание продуктов с формированием фазового состава и микроструктуры. Основным параметром, который влияет на все эти стадии, является развивающаяся в ходе синтеза температура горения. Существование трех основных режимов распространения фронта горения (стационарного, автоколебательного, спинового) обусловлено температурой, реализующейся на стадии горения экзотермической смеси термитного типа. В предельном случае процесс горения может быть прерван при наступлении концентрационного предела.

В волне СВС происходит целый комплекс динамических, химических и физических превращений. Из-за сложности регистрации этих процессов остаются наиболее изученными только конечные продукты синтеза, их химический и фазовый состав, микроструктура, механические и физические свойства синтезированных слитков и оксидной фазы [1–3].

Однако эта информация не позволяет в полной мере напрямую судить о механизмах, протекающих в волне горения, изучение которых является сложной экспериментальной задачей.

В настоящее время химическое взаимодействие в ходе СВС исследуется с использованием двух методик — закалки фронта горения с последующим анализом промежуточных и конечных продуктов [4–6] и непрерывного динамического рентгенофазового анализа в ходе синтеза [6–8]. Закалка (остановка) фронта горения может быть выполнена несколькими способами: закалкой в жидком азоте; закалкой, реализуемой при резком сбросе давления азота в реакционном объеме для азотосодержащих систем; закалкой с использованием ударных волн; закалкой в клиновидном медном блоке [9–14]. Наиболее информативной является методика динамического рентгенофазового анализа. Она позволяет проследить фазовую эволюцию структурообразования в ходе синтеза непосредственно до и после фронта горения при фиксации промежуточных и конечных фаз в ходе СВС как для элементных смесей, так и для смесей с восстановительной стадией [15].

Целью настоящей работы является изучение механизма химического превращения в СВС-смеси термитного типа $\text{Fe}_2\text{O}_3/6\text{Al} + \alpha\text{AlN}$ на основе исследования структурных составляющих участков остановленного фронта

горения и прилегающих областей методом оптимизации состава исходных компонентов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве компонентов исходной смеси использовали порошки полидисперсного оксида железа (III) с размером зерна до 300 мкм и алюминия АСД-1, порошок нитрида алюминия, полученный в режиме СВС с массовым содержанием основного вещества 96 %, и технический азот. Исходные смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 16,5 мм и высотой 50 мм в бомбе постоянного давления. Масса исходной смеси составляла 15 г при плотности засыпки 1.5 г/см^3 . Сжигание проводили при избыточном начальном давлении азота 4 МПа. Остановка фронта горения выполнена при содержании нитрида алюминия 35 % (мас.) в исходной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{AlN}$ с соотношением компонентов железоалюминиевого термита $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al} = 0.497 : 0.503$ исходя из уравнения $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Al} = 2\text{FeAl}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Полученные в ходе горения пористые образцы с остановленным фронтом горения совместно с остатком исходной смеси и синтезированные продукты в виде керметных спеков пропитывались эпоксидной смолой, разбавленной ацетоном, затем подвергались длительному высушиванию, шлифовке и полировке алмазными пастами.

Время, а также феноменологию процесса горения определяли с помощью видеосъемки. Среднюю линейную скорость горения рассчитывали по формуле $u = H/t_b$, где t_b — время горения слоя смеси, H — высота сгоревшего слоя смеси.

Конечные и промежуточные продукты горения исследовали методом рентгенофазового анализа, изучение микроструктуры образцов выполнено на рентгеновском микроанализаторе JCXA-733 Superprobe, JEOL и автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуальное наблюдение горения смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3/6\text{Al} + \alpha\text{AlN}$ показало, что процесс протекает в неустойчивом режиме. Фронт горения значительно искривлен. Смеси способны гореть в интервале массовой доли нитрида алюминия в исходной смеси $0 < \alpha \leq 30$ % (рис. 1,

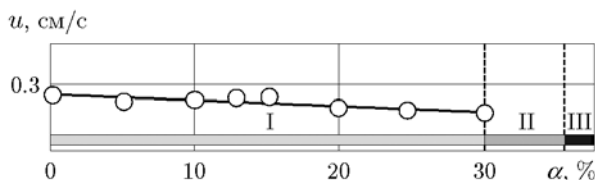


Рис. 1. Влияние содержания нитридной добавки в исходной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/6\text{Al} + \alpha\text{AlN}$ на скорость горения

область I). В области I после воспламенения формируется фронт горения, который распространяется по смеси со средней линейной скоростью $0.28 \div 0.17 \text{ см/с}$. При $\alpha \leq 5$ % продукты горения имеют литой вид. В этой зоне под воздействием гравитации продукты синтеза разделяются на металлический и оксинитридный слои. При $\alpha > 5$ % продукты горения имеют вид спека (кермета), в котором металлические и оксинитридные продукты перемешаны. Диспергирование смеси при горении незначительно и составляет $1 \div 2$ %. В области II ($30 < \alpha \leq 35$ %) горение смеси неустойчиво, смесь воспламеняется, горит, а далее распространение фронта горения останавливается. При $\alpha \geq 35$ % достигается концентрационный предел горения (область III). Как в случае остановки фронта горения, так и при горении перед фронтом визуально наблюдается зона прогрева (поз. 5 на рис. 2, а), которая распространяется впереди фронта по исходной смеси. После остановки фронта горения на стадии остывания в течение значительного времени происходит свечение конечных продуктов синтеза. Извлеченный из кварцевого стаканчика образец с остановленным фронтом имеет цилиндрическую форму с выпуклой сферической торцевой частью (рис. 2, б).

Визуальный анализ образца и его осевого шлифа с остановившимся фронтом горения позволил разделить его на следующие участки: зона исходной экзотермической смеси (6), зона прогрева (5), область остановленного фронта горения (4) и цилиндрическая область конечных продуктов синтеза (3).

В пределах зоны исходной смеси полидисперсные частицы оксида железа (III) и нитрида алюминия имеют рыхлую структуру. Размеры частиц оксида железа (III) значительно отличаются друг от друга и лежат в интервале $1 \div 300$ мкм. Алюминий представлен сферическими частицами размером до 10 мкм.

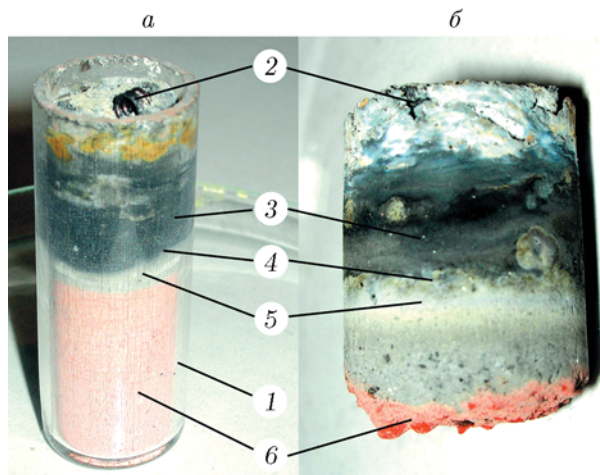
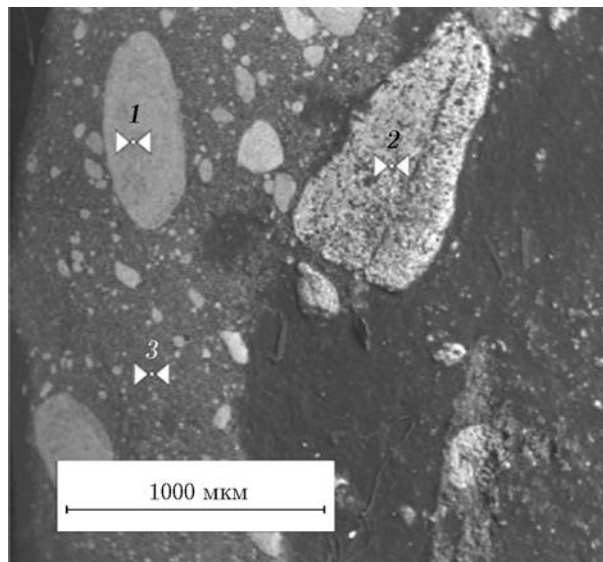


Рис. 2. Вид кварцевого стаканчика с образцом (а) и образца с остановленным фронтом горения (б):

исходная смесь 65 % (Fe₂O₃/Al) + 35 % AlN; 1 — кварцевый стаканчик, 2 — поджигающая вольфрамовая спираль, 3 — продукты горения, 4 — остановившийся фронт горения, 5 — зона прогрева (белая область), 6 — исходная смесь

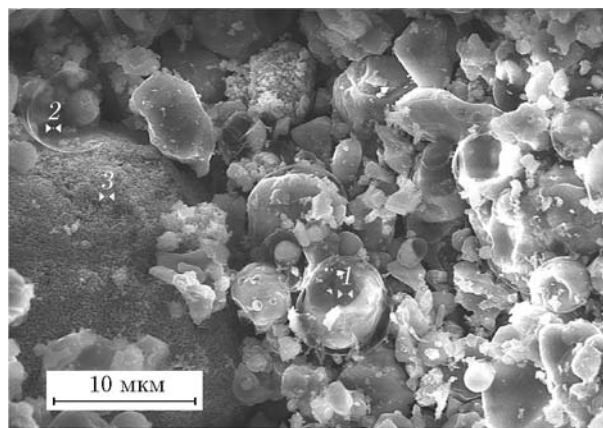
Размер частиц нитрида алюминия составляет 5 ÷ 20 мкм.

В зоне прогрева ближе к остановленному фронту горения микроструктура образца состоит из расплавленного нитрида алюминия, который формирует матрицу из распределенных в ней частиц алюминия и оксида железа (III) (рис. 3). Наиболее наглядно участок этой зоны прогрева представлен на микрофотографии, полученной со скола образца. В этой области все частицы оксида железа и алюминия покрыты тонким слоем расплавленного нитрида алюминия (рис. 4). В левой верхней части фотографии (локальная точка 2) зафиксирована линза из нитрида алюминия. Локальный химический анализ зоны прогрева показал, что по мере приближения к остановленному фронту, содержание азота в матрице из нитрида алюминия падает, а частицы алюминия теряют свою исходную сферическую форму за счет слияния и капиллярного растекания (рис. 5). Как показали исследования микроструктуры образца с остановленным фронтом горения, взаимодействие реагентов исходной смеси начинается после появления жидкого алюминия, который в виде мелкодисперсной фазы распределяется по всему реакционному объему и после растекания оставляет оболочки как из оксида алюминия, так и из ок-



Область	Состав, %		
	O	Al	Fe
1	21	0	79
2	12	10	88
3	22	77	1

Рис. 3. Микроструктура образца в зоне прогрева



Область	Состав, %			
	N	Al	O	Fe
1	7	9	70	14
2	34	66	0	0
3	0	0	20	80

Рис. 4. Покрытые тонким слоем расплавленного нитрида алюминия частицы оксида железа и алюминия

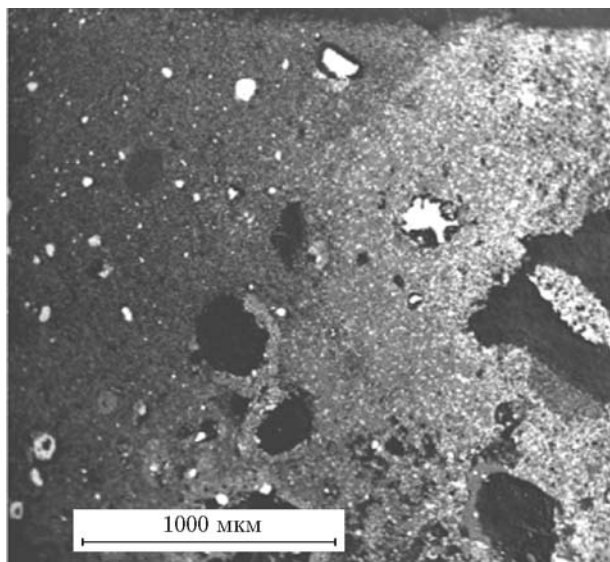
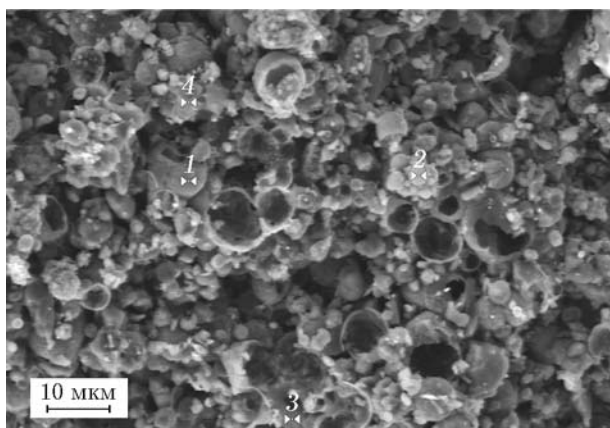


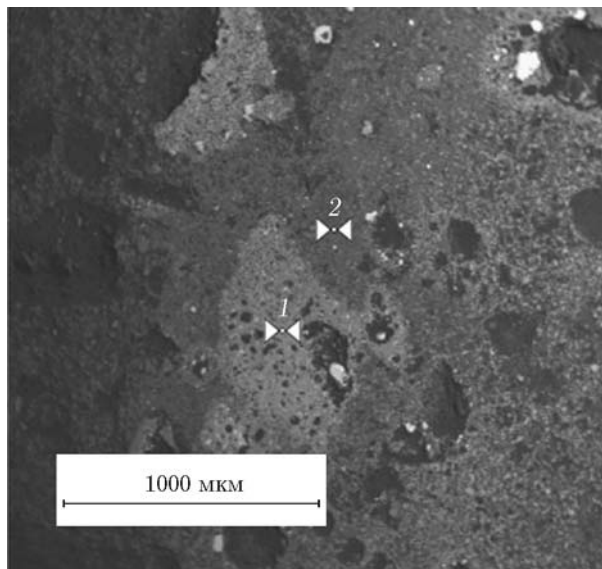
Рис. 5. Микроструктура переходной зоны от исходного к расплавленному алюминию



Область	Состав, %			
	N	Al	O	Fe
1	1.4	33.6	64	1
2	3.4	12	83	1.6
3	0	50	48	2
4	43	7	49	1

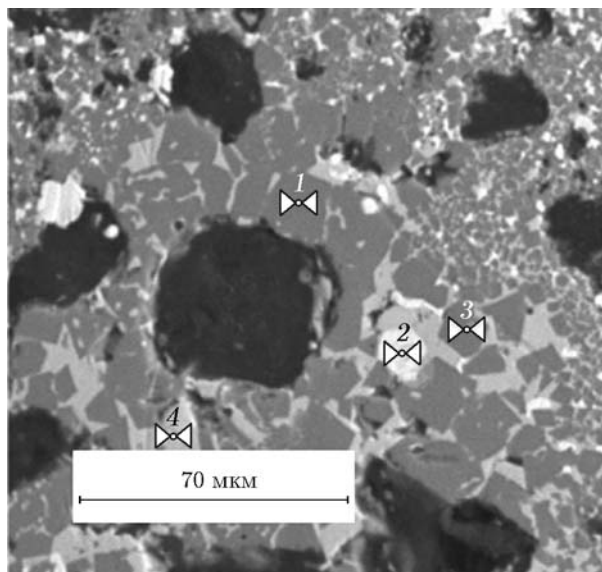
Рис. 6. Вид сферических оболочек из оксида и оксинитрида алюминия после капиллярного растекания алюминия по исходной СВС-смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/6\text{Al} + \alpha\text{AlN}$

синитрида алюминия (рис. 6). Процесс алюмотермического восстановления оксида железа (III) протекает стадийно. В ходе синтеза восстановление оксида до образования железа идет через образование двойного оксида $(\text{FeAl})_x\text{O}_y$, который имеет переменный хими-



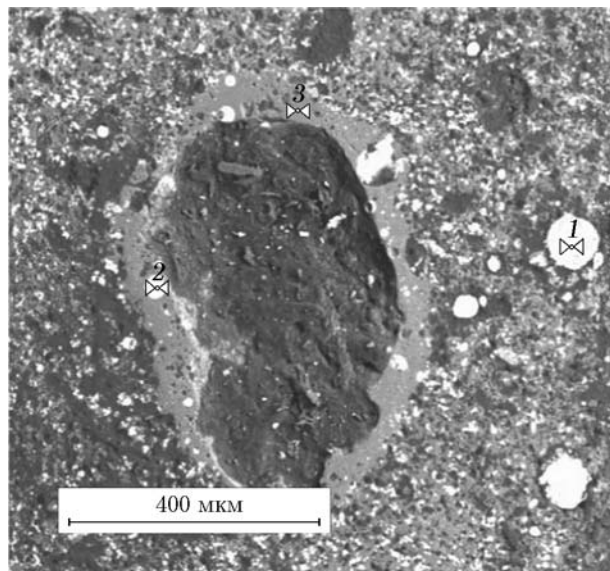
Область	Состав, %		
	O	Al	Fe
1	22	16	62
2	5	80	15

Рис. 7. Микроструктура недовосстановленной частицы оксида железа в переходной зоне



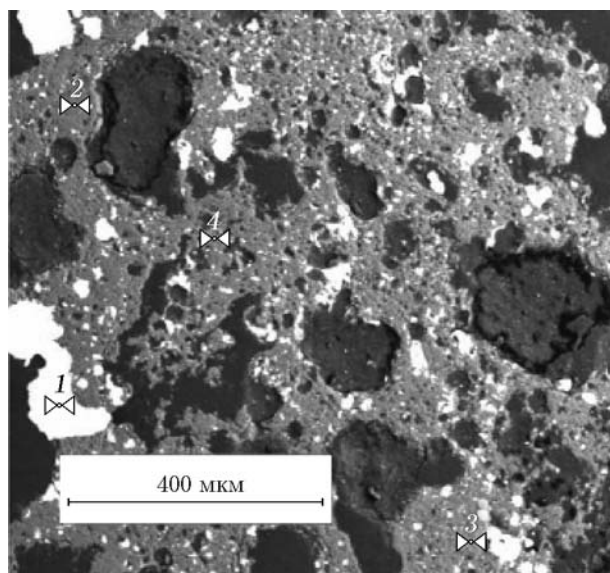
Область	Состав, %		
	O	Al	Fe
1	33	31	36
2	0	0	100
3	33	31	36
4	21	1	78

Рис. 8. Микроструктура переходной области алюмотермического восстановления оксида железа (III) через двойной оксид $(\text{FeAl})_x\text{O}_y$ переменного химического состава



Область	Состав, %		
	O	Al	Fe
1	0	7.15	92.85
2	0	4.56	95.44
3	47.36	50.92	1.72

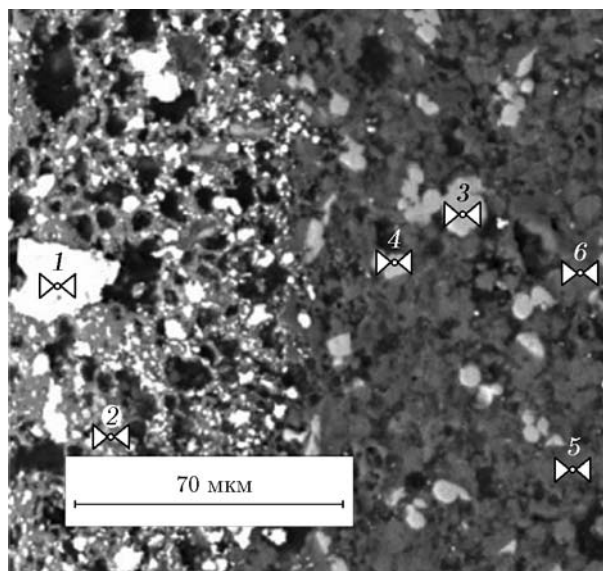
Рис. 9. Микроструктура области крупной поры



Область	Состав, %			
	N	O	Al	Fe
1	0	0	21.67	78.33
2	0	26.95	71.01	2.04
3	8.67	19.14	71.06	1.13
4	27.94	8.79	58.76	4.50

Рис. 10. Микроструктура области конечных продуктов синтеза

ческий состав (рис. 7, 8), а затем образуется алюминид железа также переменного химического состава ($Al = 30 \div 49 \%$). Образование алюминида железа обусловлено тем, что непрореагировавший по тем или иным причинам алюминий растворяется в синтезированном железе. Анализ микроструктуры остановленного фронта позволил зафиксировать распад крупных частиц недовосстановленного оксида железа на более мелкие образования до момента полного восстановления оксида железа до железа. Оксид алюминия в виде однофазного продукта в микроструктуре практически отсутствует. Незначительное его количество сконцентрировано на внутренней поверхности пор (рис. 9). Область зоны конечных продуктов синтеза представлена двумя основными фазами: оксинитридом алюминия и алюминидом железа (рис. 10) и непрореагировавшим нитридом алюминия. Для металлоподобной фазы переход от восстановленного железа к алюминиду железа носит фронтальный характер



Область	Состав, %			
	N	O	Al	Fe
1	0	0	0	100
2	0	20.80	34.41	44.80
3	0	7.46	61.31	31.23
4	0	0	59.38	40.62
5	0	0	61	39
6	0	4.08	94.23	1.7

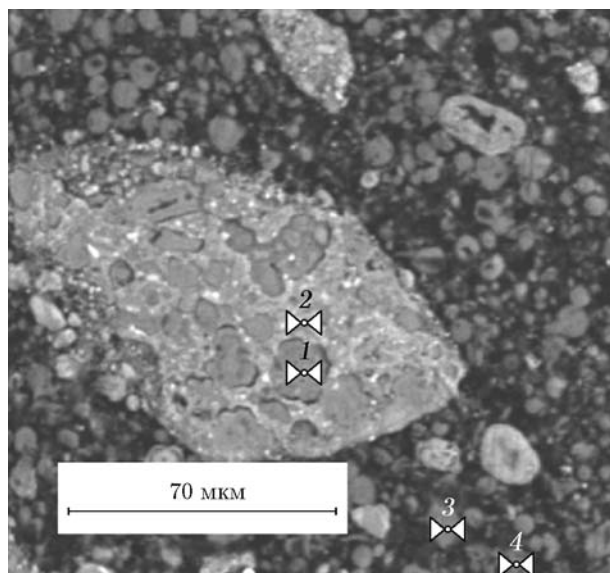
Рис. 11. Микроструктура зоны перехода восстановленного железа к алюминиду железа

(рис. 11). Все основные фазы имеют переменный химический состав.

Анализ микроструктур всех зон образца с остановленным фронтом горения и прилегающих областей показал, что по длине образца отслеживается эволюция микроструктуры и химического состава от плавления исходных компонентов смеси до получения спеченной оксинитридной керамики и распределенной в ней металлической фазы из алюминидов железа со следами непрореагировавшего нитрида алюминия. Исследование микроструктуры образца позволяет также выявить определяющую роль стадийности процесса восстановления оксида железа (III) в ходе экзотермической реакции в режиме горения. Для исследуемой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{AlN}$ схема химического превращения от оксида железа до алюминидов железа представляется последовательной цепочкой:



Изначально для смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{AlN}$ после плавления и частичного слияния частиц алюминия при восстановлении частиц оксида же-



Область	Состав, %			
	N	O	Al	Fe
1	0	20.69	0	79.31
2	0	19.79	0	80.21
3	0	20.51	0	79.49
4	0	2.46	96.67	0.87

Рис. 12. Микроструктура области крупной частицы оксида железа

леза вокруг них формируется область, насыщенная алюминием. Наиболее наглядно эта область представлена вокруг крупных частиц оксида железа (рис. 12). За счет капиллярного растекания и проникновения восстановителя к оксиду железа с частичным образованием в ходе реакции оксида алюминия формируется эвтектический раствор частиц герценита $(\text{FeAl})_x\text{O}_y$ переменного химического состава. Как показано в работе [16] и зафиксировано в настоящей работе, из-за внутрикристаллических напряжений в частицах герценита их кристаллическая целостность нарушается, что приводит к распаду частиц и, как следствие, к измельчению микроструктуры образца (см. рис. 11). Последующее замещение алюминием железа в герцените приводит к формированию новой самостоятельной металлической фазы — железа, а далее алюминидов железа. Образующийся оксид алюминия в ходе реакции окисления восстановителя практически не существует отдельно выделенной фазой. В процессе синтеза оксинитрида алюминия, по мере образования оксида алюминия, он активно образует переменный по химическому составу ряд растворов с нитридом алюминия.

ВЫВОДЫ

На примере экзотермической смеси 65 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$) + 35 % AlN термитного типа предложена методика остановки фронта горения. Используемый подход позволил изучить структурные составляющие конечных продуктов горения и предложить схему химического превращения в волне горения смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{AlN}$. Предложенная методика может быть полезной для исследования горения других конденсированных гетерогенных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Юхвид В. И. Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // Изв. АН СССР. Металлы. — 1980. — № 6. — С. 61–64.
3. Юхвид В. И. Жидкофазные СВС-процессы и литые материалы // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / под ред. А. Е. Сычева. — Черноголовка: Территория, 2001. — С. 252–276.

4. Амосов А. П., Бичуров Г. В., Титова Ю. В., Шиганова Л. А. Механизм образования наноструктурированного порошка нитрида титана в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе «гексафтортитанат аммония — азид натрия» // Изв. Самар. науч. центра РАН. — 2009. — Т. 11, № 3. — С. 111–116.
5. Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Рогачев А. С., Кочетов Н. А., Пацера Е. И., Сачкова Н. В. Особенности горения и структурообразования в системе Ti-Ta-C // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2008. — № 2. — С. 25–35.
6. Левашов Е. А., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: Бином, 1999.
7. Болдырев В. В., Александров В. В., Корчагин М. А., Толочко Б. П., Гусенко С. Н., Соколов А. С., Шеромов М. А., Ляхов Н. З. Исследование динамики образования фаз при синтезе моноалюминида никеля в режиме горения // Докл. АН СССР. — 1981. — Т. 259, № 5. — С. 1127–1129.
8. Александров В. В., Корчагин М. А., Толочко Б. П., Шеромов М. А. Исследование СВС-процессов методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 4. — С. 65–66.
9. Рогачев А. С., Шкиро В. М., Чаусская И. Д., Швецов М. В. Безгазовое горение в системе титан — углерод — никель // Физика горения и взрыва. — 1988. — Т. 24, № 6. — С. 86–93.
10. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 206, № 4. — С. 905–908.
11. Mukasyan A. S., Borovinskaya I. P. Structure formation in SHS nitrides // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 1992. — V. 1, N 1. — P. 55–63.
12. Varma A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S., Hwang S. Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications // Adv. Chem. Eng. — 1998. — V. 24. — P. 79–226. — DOI: 10.1016/S0065-2377(08)60093-9.
13. Шиганова Л. А., Титова Ю. В., Бичуров Г. В. Механизм образования нано- и микропорошка нитрида титана в режиме СВС-Аз в системе «гексафтортитанат аммония — азид натрия» // Высокие технологии в машиностроении: матер. Всерос. науч.-техн. Интернет-конф. с междунар. участием, 17–20 ноября 2010 г.
14. Чухломина Л. Н. Синтез нитридов элементов III–VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Том. политехн. ун-т. — Томск, 2009.
15. Ignat'ev A. N., Shiriaeva M. Y., Kovalev D. Y., Ponomarev V. I., Sanin V. N., Yukhvid V. I. Dynamics of phase and chemical transformations in the combustion wave of the thermit composition NiO/Ni/Al // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2005. — V. 14, N 1. — P. 41–53.
16. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф., Лаппо С. И. Алюмотермия. — М.: Металлургия, 1978.

Поступила в редакцию 24.08.2020.

После доработки 25.12.2020.

Принята к публикации 19.02.2021.