

МАКРО- И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОДУКТОВ В ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$, ГОРЯЩЕЙ В РЕЖИМЕ СВС

В. П. Кобяков, А. Ф. Беликова

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

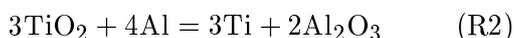
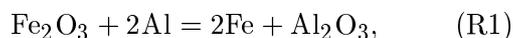
Исследованы макро- и микроморфология продуктов горения смеси порошков $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Al}$ в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Обнаружены существенные различия в структуре образующихся продуктов при изменении соотношений между компонентами системы. Предложен механизм формо- и фазообразования, позволяющий с единых позиций объяснить наблюдаемые различия.

Ключевые слова: твердопламенное горение, термиты, тепловыделение, продукты горения, макроструктура, микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

Механизм фазообразования в твердофазных системах, горящих в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), изучался в основном применительно к двухфазным системам типа $\text{Ti}-\text{C}$, $\text{Nb}-\text{B}$, $\text{Ni}-\text{Al}$ и др. Сравнительно недавно такого рода исследования начали проводиться для более сложных систем: $\text{Ti}-\text{C}-\text{Ni}$, $\text{Ti}-\text{C}-(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ta}$ и др.), $\text{Ti}-\text{B}-\text{Ni}-\text{Al}$ [1], т. е. для систем с несколькими металлическими компонентами. Исследований механизма синтеза в оксидных системах выполнено меньше. Для сложных оксидных систем можно указать лишь работу [2]. Представляло интерес изучение фазообразования в композиционных термитных системах с одним металлом-восстановителем и несколькими оксидами. В качестве таковой была выбрана система $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$. Она интересна как источник тепловой энергии для импульсных преобразователей химической энергии в тепловую [3]. Эта система позволяет получать требуемый уровень тепловыделения путем изменения соотношения компонентов [4].

Предполагалось [4], что процес горения в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$ идет по двум сопряженным реакциям:



(принималось, что сумма молей компонентов реакций $\text{R1} + \text{R2} = 1$).

Ведущим («подогревающим») звеном этой системы является реакция R1, в которой выделяется значительное количество энергии. Без этого дополнительного источника тепла, как известно [5], TiO_2 восстанавливается только до TiO . На рис. 1, заимствованном из [4], показаны результаты термодинамического расчета состава равновесных продуктов и адиабатической температуры в горящей системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$.

Представляло интерес экспериментальное исследование продуктов горения образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$ в режиме СВС и фазообразования при различных соотношениях компонентов реакций R1 и R2. Такое комплексное исследование было выполнено с привлечением различных методов исследований: микроструктурного, рентгенофазового (РФА), динамического рентгенофазового и микрозондового. В данной работе представлены результаты макро- и микроструктурных исследований продуктов горения смесевых образцов R1 + R2 с переменной долей состава R2.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходных компонентов использовались: оксид железа «для ферритов» по ТУ 6-09-563-70, массовая доля Fe_2O_3 не менее 98 %, средний размер частиц 1.1 мкм; оксид титана пигментный марки Р-1, ГОСТ 9808-75, массовая доля TiO_2 не менее 98 %, удельная поверхность не менее $5 \text{ м}^2/\text{г}$; порошок алюминия марки АСД-4 по ТУ 48-5-226-87, средний раз-

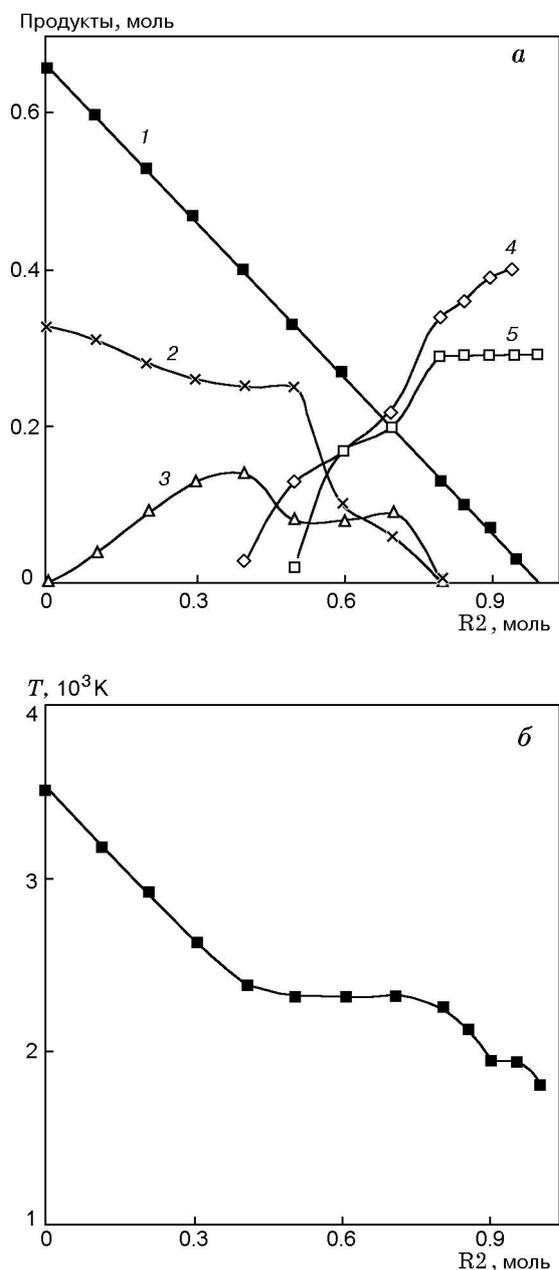


Рис. 1. Зависимость [4] мольного состава продуктов горения исходных заготовок системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{Al}$ (а) и адиабатической температуры горения (б) от мольной доли компонентов реакции R2 в исходной смеси компонентов: 1 — Fe (ж), 2 — Al_2O_3 (ж), 3 — TiO (ж), 4 — Ti (ж), 5 — Al_2O_3 (т)

мер частиц 5.2 мкм.

Образцы прессовались из смеси исходных компонентов в виде цилиндров диаметром 28 мм и высотой $30 \div 35$ мм. Средняя плотность образцов $2.0 \div 2.1$ г/см³. Исследовались смеси, различающиеся суммарной мольной долей исходных компонентов реакции R2 (0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8).

Спрессованные образцы помещались в стальную трубчатую оболочку с приваренным дном и поджигались сверху с помощью искродугового разряда от генератора ГИД-01. Осуществлялось также «свободное» (без оболочки) горение образцов. Во всех случаях горение происходило в воздушной среде на теплоизолирующей подставке. Сгоревшие образцы фотографировались и исследовались на микроскопе Neophot 30 и на микротвердомере ПМТ-3 (при нагрузке 0.49 Н).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы всех составов поджигались непосредственно электрическим импульсом от искродугового генератора. Образец состава R2 = 0.4 горел в стационарном режиме. В условиях свободного горения образец оплывал в виде полусферы с растекшимся основанием. На самом деле над сравнительно тонкой лепешкой — основанием — образовывался один большой шлаковый пузырь (следствие выделения в процессе горения газов, адсорбированных на исходных порошках). При горении в оболочке на стенках последней кристаллизовался плотный шлаковый слой, прочно сцепленный со стенками оболочки. Другая часть продуктов стекала на дно и образовывала слиток, состоящий из крупных зерен, разделенных большими пустотами. Слиток был слабо сцеплен с оболочкой.

Макроморфология сгоревших образцов состава R2 = 0.4 при свободном горении и горении в оболочке имеет общие черты — образование слитка и шлакового слоя, только в первом случае слой имел вид пузыря, а во втором — вид покрытия на внутренней поверхности оболочки. Таким образом, в данном случае происходило фазоразделение продуктов горения в поле естественной гравитации.

На рис. 2 приведены результаты структурного исследования продуктов, полученных при горении в оболочке состава R2 = 0.4. Слой на стенках оболочки состоит из серых зерен, как бы сцепленных между собой

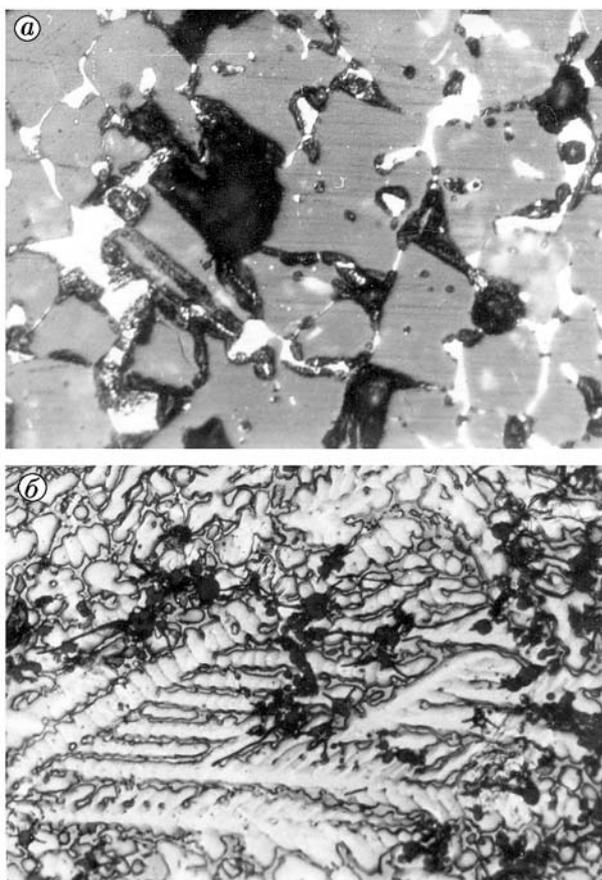


Рис. 2. Микроструктура продуктов горения исходных заготовок состава $R2 = 0.4$:

a — $\times 500$, b — $\times 250$ (травлен)

прослойками желтой фазы (рис. 2, a). Серые зерна в большинстве случаев имеют признаки огранки. Микроструктура металлических зерен, из которых состоит слиток, представлена на рис. 2, b . На участке шлифа, протравленном смесью 15 частей азотной и 5 частей плавиковой кислот (остальное — вода), видна хорошо развитая дендритная структура. По данным РФА [6] основным компонентом шлака является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в меньшем количестве присутствуют TiO_2 и Ti_2O_3 , а основным компонентом слитка является интерметаллид TiFe_2 .

Сгоревший образец состава $R2 = 0.5$ легко извлекался из оболочки. В этом случае фазоразделение уже не происходило. Образец имел форму пустотелого цилиндра с толстыми пористыми стенками и большой внутренней полостью, как это видно на рис. 3, a . Толщина слоя продуктов горения на стенках и на дне оболочки приблизительно одинакова. Следует отме-

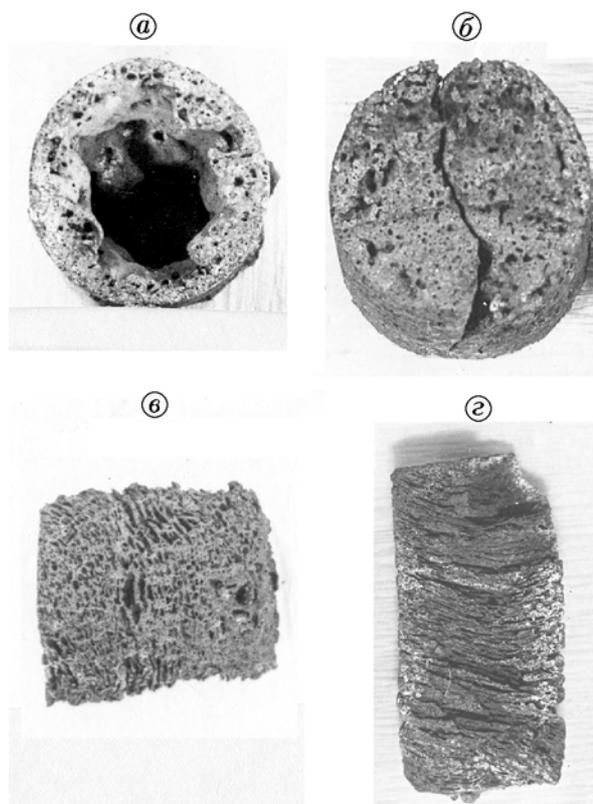


Рис. 3. Макроморфология сгоревших образцов (увеличено в 1.5 раза) при различных соотношениях исходных компонентов:

a — $R2 = 0.5$, b , c — $R2 = 0.7$, d — $R2 = 0.8$; a , b — образцы разрезаны поперек оси, c , d — образцы разрезаны вдоль оси

тить, что при свободном горении образцов этого состава продукты расплывались в виде толстой бесформенной лепешки, также без каких-либо признаков расслоения на металлический слиток и шлак.

На рис. 4 представлена микроструктура продуктов горения состава $R2 = 0.5$. При небольшом увеличении видно (рис. 4, a), что продукт очень пористый, с крупными округлыми порами, хаотично распределенными по объему. На рис. 4, b хорошо различимы три фазы. Наиболее светлые области относятся к металлической фазе, которая в соответствии с рентгеновскими данными и диаграммой состояния системы Fe—Ti [7] представляет собой α -твердый раствор титана в железе с выпавшим в процессе охлаждения расплава интерметаллидом TiFe_2 . Дендритная структура металлических зерен такая же, как на рис. 3, b .

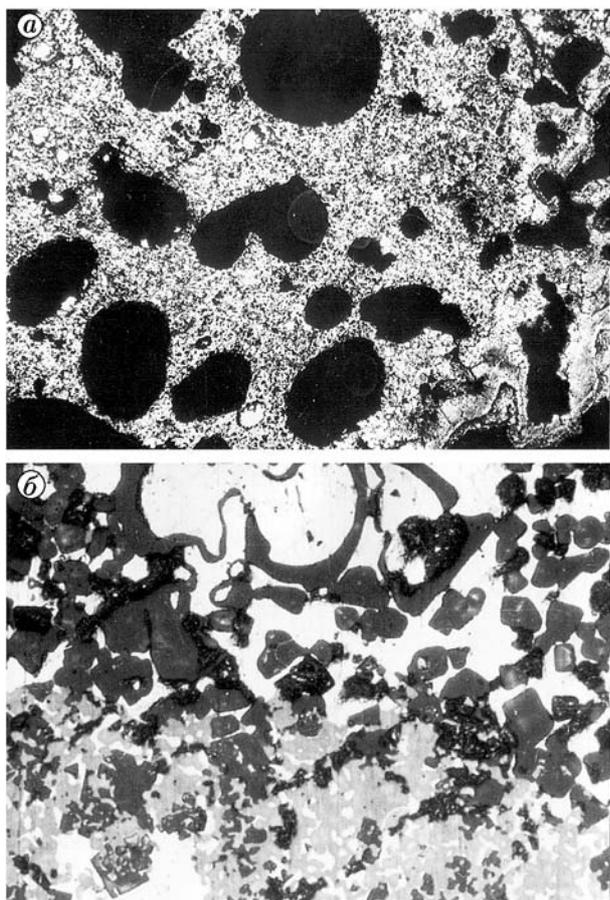


Рис. 4. Микроструктура продуктов горения исходных заготовок состава $R2 = 0.5$:

a — $\times 25$; b — $\times 500$ (травлен)

Темные, чаще всего хорошо ограниченные кристаллики, содержащиеся в значительном количестве, соответствуют фазе оксида алюминия, что также подтверждается результатами рентгеновского анализа и расчетными данными. Третья фаза при рассмотрении под микроскопом имеет окраску от светло-розовой до светло-оранжевой и светло-желтой (на микрофотографии это светло-серые выделения). В соответствии с расчетными данными и результатами РФА следует полагать, что это выделения фазы на основе оксида титана с различными степенями окисления.

Макроморфология сгоревшего образца состава $R2 = 0.6$ является переходной от типа $R2 = 0.5$ (см. рис. 3, a) к типу $R2 = 0.7$ (см. рис. 3, b). В объеме сгоревшего образца состава $R2 = 0.6$ отсутствует большая центральная полость, однако имеются значительные пустоты

округлой формы. Образцы этого состава при свободном горении уже не расплываются и сохраняют в целом форму исходной заготовки. Режим горения стационарный, диспергирование продуктов не наблюдалось, как и в случае состава $R2 = 0.5$.

Макроморфология сгоревшего образца состава $R2 = 0.7$ (см. рис. 3, b) существенно отличается от представленной на рис. 3, a . Если на рис. 3, a хорошо видна макропористость продукта, в том числе наличие большой осевой полости, то на рис. 3, b поры в продукте заметно мельче, а центральная полость вообще отсутствует. На рис. 3, b представлена фотография части образца состава $R2 = 0.7$, отколотой вдоль оси цилиндра. Фотосъемка выполнена в направлении, перпендикулярном оси. Отчетливо видна слоистость этого сгоревшего образца, образованная чередующимися слоями плотных и очень пористых продуктов горения. На пористых участках поры имеют вид поперечных трещин, часто сливающихся между собой и образующих систему крупных трещин, выходящих на боковую поверхность образца. Характерно, что при свободном горении исходных заготовок состава $R2 = 0.7$ сгоревшие образцы наследуют форму последних почти без изменений, а их высота несколько увеличивается за счет образования системы поперечных трещин.

На рис. 5 представлена микроструктура продуктов горения образца состава $R2 = 0.7$. При малом увеличении хорошо видна слоистость (рис. 5, a). Слои продуктов горения, почти не прерываясь, проходят через всё сечение образца. Они, как правило, соединены между собой перемычками из тех же продуктов горения. Слои не являются горизонтальными, они отражают форму поверхности фронта горения. Наиболее сильное искривление поверхности фронта соответствует тому краю исходной заготовки, на котором начиналось горение. Образец содержит две системы пор: между слоями и внутри слоев. Слои разделены крупными порами — трещинами, заполненными эпоксидной смолой (последняя использовалась при изготовлении шлифа). Поры внутри слоев меньшего размера и округлой формы, они не заполнены эпоксидной смолой, т. е. являются замкнутыми.

Материал слоев, как видно на рис. 5, b , гетерогенный. Кроме пор в нем содержатся металлическая фаза (светлая) и дисперсные серые выделения. После травления шлифа

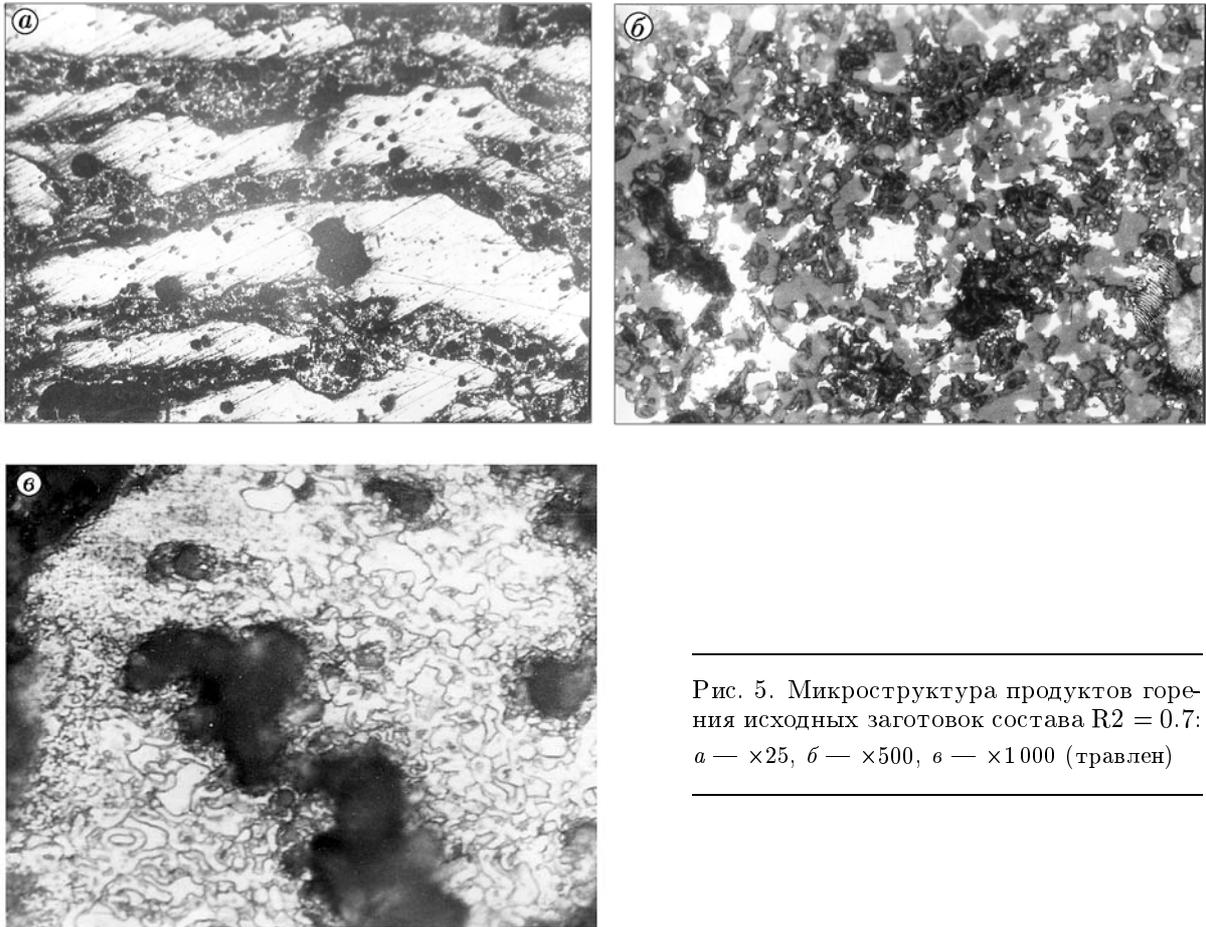


Рис. 5. Микроструктура продуктов горения исходных заготовок состава R2 = 0.7: а — $\times 25$, б — $\times 500$, в — $\times 1000$ (травлен)

на участках металлической матрицы помимо дендритных выделений удалось различить при большом увеличении (рис. 5, в) новый вид неоднородностей. В соответствии с рентгеновскими данными [6] можно полагать, что это двойные субоксиды железа и титана типа $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ [7].

При горении состава R2 = 0.8 впервые для исследуемой системы визуально наблюдалось горение, напоминающее спиновое. Горящий участок как бы закручивался довольно широкой полосой вокруг оси образца. Макроморфология сгоревшего образца состава R2 = 0.8 в осевом сечении (см. рис. 3, г) отличается тем, что слоистость здесь более грубая, чем для состава R2 = 0.7. Интересно, что периферийные слои образца, прилегающие как к боковой поверхности, так и к торцам, заметно уплотнены и имеют металлический блеск.

Общий вид микроструктуры внутренней части сгоревшего образца состава R2 = 0.8 практически не отличается от вида на рис. 5, а. Также присутствуют две системы пор: округлые поры внутри слоев и поры-трещины меж-

ду слоями. При большом увеличении микроструктура слоев внутренней части сгоревшего образца очень похожа на представленную на рис. 5, б. Микроструктура слоев периферийных областей образца заметно отличается наличием светлых областей большого размера, почти свободных (при увеличении до $\times 1000$) от выделений оксида алюминия. Светлые области встречаются преимущественно на боковых и торцевых краях сгоревшего образца и на границах трещин. При большом увеличении оказалось, что микроструктура светлых областей (после травления) не на всех участках одинакова. На одних она соответствовала микроструктуре светлых областей в сгоревшем образце состава R2 = 0.7 (рис. 5, в), на других участках белые выделения были более сфероидизированы (рис. 6).

Результаты анализа микротвердости всех объектов, составляющих микроструктуру продуктов горения исследуемых образцов, осредненные по 5 ÷ 8 измерениям в разных частях шлифа, представлены в таблице. Как следу-

Морфологический состав и результаты измерения микротвердости продуктов горения смесей с различным соотношением компонентов реакций R1 и R2

Микроморфология состава продуктов горения	Мольный состав исходной смеси			
	R2 = 0.4	R2 = 0.5	R2 = 0.7	R2 = 0.8
	Макроморфология			
	Разделение на слиток и шлак	Пена	Слоистый продукт	Слоистый продукт
Микротвердость, ГПа				
Темно-серая фаза (Al_2O_3)	19.6	17.5	14.0	16.2*
Окрашенная фаза:				
светло-розовые области	—	14.2	—	—
светло-оранжевые слои	—	11.2	—	—
светло-желтые области	8.2	8.7	—	—
светлая фаза	—	—	9.0	8.9
светлая фаза с дендритами	6.5	7.5	—	—
светлая фаза с белыми выделениями	—	—	14.0	14.3

Примечание. *Значение недостоверно. Из-за высокой дисперсности оксидных зерен индентор частично захватывал металлическое окружение.

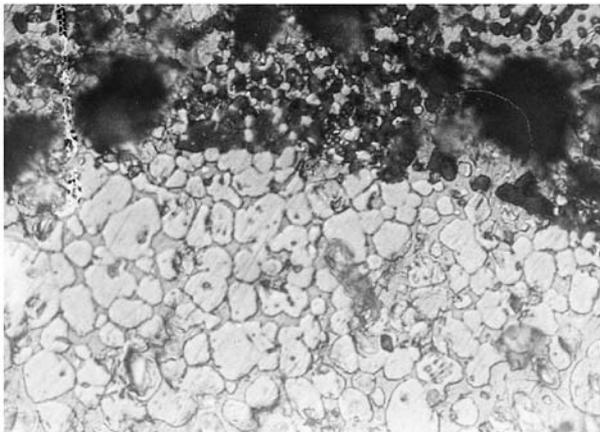


Рис. 6. Микроструктура продуктов горения исходных заготовок состава R2 = 0.8 ($\times 1000$, травлен)

ет из данных таблицы, в образце R2 = 0.4 твердость темно-серой фазы практически совпадает с твердостью корунда ($H_\mu \cong 20$ ГПа [8]). По расчетным данным (см. рис. 1,а) при адиабатической температуре горения в оксидном расплаве в максимально возможном для данной системы количестве присутствует монооксид титана ($H_\mu \cong 19$ ГПа [8]), который мо-

жет частично окисляться на воздухе. По данным [9] TiO легко окисляется при температурах выше $1000 \div 1100$ К, образуя оксиды с промежуточными степенями окисления. При этом твердость оксидов титана в ряду TiO—Ti₂O₃—Ti₄O₇—TiO₂ уменьшается (у диоксида титана $H_\mu \cong 8 \div 10$ ГПа [8]). По величине микротвердости (см. таблицу) желтая фаза соответствует диоксиду титана. Это свидетельствует о том, что в образце R2 = 0.4 при температуре выше точки плавления оксида алюминия (см. рис. 1,б) образующийся монооксид титана интенсивно окисляется, вследствие чего при охлаждении расплава оксиды Al₂O₃ и TiO₂, имеющие различные типы решеток (тригональная и тетрагональная), кристаллизуются в виде отдельных фаз. Это объясняет, почему из всех рассмотренных здесь составов только в образце R2 = 0.4 твердость серой фазы полностью соответствует твердости корунда.

Как следует из данных таблицы, в образце с R2 = 0.5 микротвердость темно-серой фазы несколько ниже, чем твердость чистого корунда. Причиной может служить присутствие оксидов титана. Из многочисленных оксидов титана кристаллографически наиболее близок к оксиду алюминия (α -Al₂O₃, тригональная решетка, $a = 0.513$ нм, $\alpha = 55^\circ 17'$) оксид тита-

на Ti_2O_3 (тригональная решетка того же типа, что у Al_2O_3 , $a = 0.545$ нм, $\alpha = 59.1^\circ$ [10]). Можно полагать, что какая-то часть монооксида титана, окислившаяся до Ti_2O_3 , кристаллизуется из оксидного расплава совместно с оксидом алюминия, понижая твердость последнего. Другая часть монооксида титана, окисленная до различных степеней, выделяется в виде окрашенной фазы с различными оттенками цвета. Сопоставление оттенков окраски с микротвердостью показало, что сплошные области розового оттенка являются наиболее твердыми ($H_\mu \cong 14.2$ ГПа). Наименьшую твердость ($H_\mu \cong 8.7$ ГПа), соответствующую твердости диоксида титана, имеют светло-желтые области.

У образца состава $R2 = 0.7$ микротвердость темно-серых выделений заметно ниже, чем у образца состава $R2 = 0.5$ и тем более у чистого корунда. Это можно объяснить различием концентраций оксида титана в оксидном твердом растворе. Обращает на себя внимание различная дисперсность темно-серых выделений в образцах $R2 = 0.5$ и 0.7 . Надо полагать, что это связано с агрегатным состоянием оксида алюминия при образовании последнего по реакциям R1 и R2. В первом случае почти весь оксид алюминия находится в расплаве (см. рис. 1, а). Из оксидного расплава кристаллизуются более крупные кристаллы (см. рис. 2, а). Во втором случае преобладает низкоэнтропийная реакция R2 и значительная часть оксида алюминия уже при рождении находится в твердой фазе в мелкокристаллическом виде (см. рис. 5, б и 6). Однако микротвердость всегда измерялась на более или менее крупных зернах, т. е. на зернах твердого раствора Ti_2O_3 в Al_2O_3 . У образца состава $R2 = 0.8$ микротвердость темно-серых выделений снова повышается, так как здесь монооксид титана не образуется (рис. 1, а).

В образцах с $R2 = 0.4$ и 0.5 микротвердость светлой фазы заметно выше, чем микротвердость железотитановых сплавов [7]. Это следует связать с присутствием в металлической матрице интерметаллида Fe_2Ti , образующего дендритную структуру. Еще тверже металлическая матрица в образцах составов $R2 = 0.7$ и 0.8 . Видимо, это обусловлено присутствием в металлической матрице двойных субоксидов железа и титана, обнаруженных в [6].

Проведенный анализ показывает, что, несмотря на качественно одинаковый фазовый

состав исходной смеси, изменение соотношения между компонентами приводит к коренным изменениям механизма горения в системе, а также характера формо- и фазообразования. Эти изменения весьма четко проявляются в изменении макро- и микроморфологии продуктов горения. При рассмотрении причин тех или иных изменений следует учитывать, что горение наиболее «горячих» составов проводилось в оболочке. С одной стороны, это предотвращало растекание жидкофазных продуктов, а с другой — усложняло условия теплообмена с окружающей средой. Оболочка уже сама по себе отводит в свой объем тепло, выделяющееся при горении образца. Проведение эксперимента на воздухе увеличивает теплоотвод через стенку оболочки за счет конвекции. По этим причинам кристаллизация продуктов реакции начиналась на внутренней стенке оболочки, т. е., как обычно, в направлении температурного градиента. В случае «горячих» составов ($R2 = 0.4$ и 0.5) текучесть продуктов горения была достаточной для их перемещения к стенкам оболочки, что обеспечивало возможность свободного выхода десорбирующихся газов. В случае наиболее «горячего» состава ($R2 = 0.4$) при этом происходило фазоразделение продуктов, что соответствовало термодинамической классификации Мержанова [11].

По этой классификации всё многообразие СВС-процессов разделяется на четыре области, если условия синтеза представить в виде диаграммы с координатами T_c/T_{Z1} и T_c/T_{Z2} , где T_c — адиабатическая температура горения, T_{Z1} и T_{Z2} — температуры плавления продуктов, соответственно металлов и оксидов. В данном случае для всех исследованных составов $T_c \cong 2320$ К (см. рис. 1, б). Значения T_c/T_{Z1} и T_c/T_{Z2} изменяются соответственно в интервалах $1.2 \div 1.3$ и $1.0 \div 1.1$. Таким образом, анализируемый случай попадает в приграничную зону между областями III и IV со стороны области III, т. е. продукты должны иметь склонность к фазоразделению.

При снижении температуры (состав $R2 = 0.5$) фазоразделения уже не происходит, но текучести продуктов еще достаточно, чтобы десорбирующийся газ мог вспенить и перемешать образующиеся продукты, как это видно в нашем случае на рис. 3, а. Отметим, что этому рисунку соответствует ситуация, которая по данным термодинамического расчета характеризуется адиабатической температурой 2317 К

(рис. 1, б) и давлением газовой фазы 7 атм [4]. Кроме того, в условиях наших экспериментов имелся хороший теплоотвод через стенки оболочки и воздушную среду. Это, в свою очередь, обеспечивало сравнительно быструю кристаллизацию продуктов горения. По этим причинам даже в случае довольно «горячего» состава ($R2 = 0.5$) не наблюдалось признаков фазоразделения, что может свидетельствовать о недостаточной универсальности термодинамической классификации [11], которая, естественно, не учитывает действие в реальной системе дополнительных термодинамических и кинетических факторов.

Для состава $R2 = 0.7$ уровень температуры 2317 К еще сохраняется, но оксид алюминия уже в значительной мере закристаллизован (рис. 1, а), а давление газовой фазы понизилось до 2.5 атм [4]. Этот состав — последняя точка температурного плато на кривой зависимости адиабатической температуры горения от состава исходной смеси (см. рис. 1, б), далее следует резкий спад температуры. При существенном недостатке тепла, а стало быть, и сниженной подвижности продуктов горения происходит переход к послойному горению, как это видно на рис. 3, в. В этом смысле пограничные составы лежат вблизи состава $R2 = 0.6$, когда при горении в оболочке сгоревший образец не имеет центральной полости (как на рис. 3, а), при свободном горении сохраняет в целом форму и размеры исходной заготовки, однако слоистость в нем пока не просматривается. При этом давления газов (≈ 4 атм [4]) и подвижности продуктов горения, по-видимому, еще хватает, чтобы газы продавливались по системе пор. В случае составов $R2 = 0.7$ и 0.8 подвижность продуктов горения и давление газов уже настолько низки, что десорбирующиеся газы не способны обеспечить себе свободный выход по системе пор, однако они еще способны оторвать фронт от непрореагировавшей смеси.

Пользуясь приведенными выше соображениями, можно представить следующую картину перехода к послойному горению. В эксперименте с образцом состава $R2 = 0.7$ ситуация складывается при одновременном воздействии ряда факторов. Прежде всего, тепловые ресурсы в этой горячей системе находятся вблизи того предела, за которым температура горения начинает заметно снижаться (см. рис. 1, б). Этот состав по данным термодинамического расчета находится в области кри-

сталлизации *in situ* значительной части оксида алюминия (см. рис. 1, а). Текучести таких продуктов горения недостаточно, чтобы выделяющиеся при температуре горения газы могли перемешать и вспенить продукты, образовав свободный проход основной части газов. Образовавшийся слой твердых продуктов горения недостаточно порист для свободной фильтрации газов, поэтому при нарастании давления газов до определенной величины сгоревшая часть образца отрывается от несгоревшей. Отрыв происходит по слабому месту, которое, в зависимости от конкретной ситуации, находится на фронте горения или в зоне прогрева. При этом обеспечивается разгрузка накопленных напряжений, а тепло к следующему, еще не сгоревшему слою передается посредством так называемого эстафетного механизма [12]. Время задержки распространения фронта горения определяется конкретными тепловыми ресурсами системы, а также теплофизическими и газодинамическими свойствами участников процесса. Вследствие этого режим горения переходит в автоколебательный, с периодическим отрывом продуктов горения от непрореагировавшей исходной смеси, с образованием слоистого продукта, разделенного поперечными трещинами. При этом даже в случае свободного горения образца продукты в целом сохраняли форму исходной заготовки, заметно увеличивалась лишь длина. Сохранение формы обеспечивалось тем, что основная часть оксида алюминия «от рождения» находилась в твердой фазе, образуя каркас, пропитанный при температуре горения металлическим расплавом. Поэтому не требовалось никакой оболочки, чтобы форма исходной заготовки наследовалась продуктами горения.

В эксперименте с образцом состава $R2 = 0.8$ одновременное воздействие оказывал целый ряд факторов. Прежде всего, в этом случае тепловые ресурсы системы таковы, что при температуре горения (см. рис. 1, б) в расплавленном состоянии находятся только металлические компоненты (см. рис. 1, а). Оксид же алюминия от рождения существует только в твердой фазе. С другой стороны, тепла в системе для полноценного горения во всем объеме явно не хватает. В случае, когда тепла в системе недостаточно для реализации эстафетного механизма, процесс переходит в режим, похожий на спиновое горение. Горение образца состава $R2 = 0.8$ при визуальном наблюдении с поверх-

ности выглядело как спиральное перемещение светящегося пятна. Как показало микроструктурное исследование, внутри образца горения также происходило, но полного превращения во всем объеме не достигалось. Таким образом, наблюдаемый режим можно считать комбинацией спиновоего и очагового горения.

Ранее в [13] при изучении горения в металлических бинарных системах $Ti + Al$, $Ti + FeV$ был обнаружен спиновый режим горения при большом избытке одного из реагентов либо при низкой начальной температуре образца. Сказанное выше хорошо коррелирует с этими данными.

В предельном случае $R2 > 0.8$, когда тепловые ресурсы системы совсем малы, процесс горения затухает.

ВЫВОДЫ

- Показано, что горение композиционной термитной системы $Fe_2O_3/TiO_2/Al$ при различных соотношениях железоалюминиевого и титаноалюминиевого термитов может осуществляться во всех известных режимах твердо- и жидкопламенного горения (стационарном, автоколебательном, спиновом и очаговом), вплоть до остановки фронта горения. При этом основными конкурирующими факторами являются тепловой ресурс системы (уровень внутреннего тепловыделения) и адсорбционная емкость компонентов исходной порошковой смеси по примесным газам.

- Для исследуемой термитной системы показана справедливость термодинамической классификации горящих систем Мержанова, в соответствии с которой продукты горения в этой системе должны иметь склонность к фазоразделению. Однако это удалось показать только для составов с самым высоким уровнем внутреннего тепловыделения ($R2 = 0.4$). Для составов $R2 > 0.4$ при последовательно понижающемся тепловом ресурсе характерно усиление действия кинетических факторов, маскирующих данную закономерность.

- Показано соответствие рассмотренных здесь и ранее выполненных [4] расчетных термодинамических и экспериментальных зависимостей состава продуктов горения от соотношения в исходной смеси железоалюминиевого и титаноалюминиевого термитов. Конечный состав продуктов горения усложнен за счет вто-

ричных процессов, протекающих при остывании продуктов.

- Установлено, что в случае горения в оболочке состава $R2 = 0.4$ исследуемой термитной системы достигается пространственно-временное разделение мест кристаллизации компонентов расплава с различными точками плавления. Это обеспечивает фазоразделение продуктов на слиток и шлак в поле естественной гравитации, причем шлак, состоящий из оксидов алюминия и титана, образует покрытие на внутренней поверхности трубчатой оболочки, а слиток (смесь металлических и смешанных керамико-металлических зерен) застывает в донной части оболочки.

Авторы благодарны М. А. Сичинава, С. А. Гурьевой и Л. П. Перепелкину, принявшим участие в изготовлении, подготовке и фотографировании образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рогачев А. С., Пономарев В. И.** Фазо- и структурообразование в СВС-процессах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. С. 94–121.
2. **Мержанов А. Г., Нерсисян М. Д.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных материалов // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. 35, № 6. С. 700–707.
3. **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.
4. **Кобяков В. П.** Композиционные термитные системы с оксидом титана // Хим. физика. 2004. Т. 23, № 12. С. 34–39.
5. **Мурач Н. Н., Мусиенко В. Т.** Аллюминотермия титана. М.: Металлургиздат, 1958.
6. **Кобяков В. П., Ковалев Д. Ю.** Рентгеноструктурное исследование продуктов горения термитных смесей, модифицированных оксидом титана // Неорган. материалы. 2005. Т. 42, № 6.
7. **Корнилов И. И.** Титан. М.: Наука, 1975.
8. **Физико химические свойства окислов:** Справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др. М.: Металлургия, 1978.
9. **Огнеупоры для космоса:** Справочник / Дж. Р. Хейг, Дж. Ф. Линч, А. Рудник, Ф. С. Хоулден, У. Х. Дакурорт. М.: Металлургия, 1967.

10. **Барабаш О. М., Коваль Ю. Н.** Кристаллическая структура металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1986.
11. **Мержанов А. Г.** Процессы горения и синтез материалов. Черногородка: Изд-во ИСМАН, 1998.
12. **Вадченко С. Г., Мержанов А. Г.** Гетерогенная модель распространения пламени // Докл. АН. 1997. Т. 352, № 4. С. 487–489.
13. **Максимов Ю. М., Пак А. Т., Лавренчук Г. В. и др.** Спиновое горение безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 3. С. 156–159.

*Поступила в редакцию 7/X 2004 г.,
в окончательном варианте — 7/IV 2005 г.*
