

КОНКУРИРУЮЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}$

А. Г. Тарасов, В. А. Горшков, В. И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
aleksei_tarasov@mail.ru

Изучены закономерности горения смеси термитного типа $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \gamma\text{Cr}_2\text{O}_3$. Определены пределы жидкофазного горения и сепарации оксидной и металлической фаз в конечных продуктах. Показано, что оксид хрома слабо конкурирует с оксидом железа в окислительно-восстановительной реакции с алюминием и участвует, главным образом, в формировании оксидной фазы.

Ключевые слова: горение, термитная смесь, химические превращения, конкурирующие реакции, полнота восстановления, фазоразделение.

При горении многокомпонентных высокоэкзотермических систем термитного типа в волнах горения протекают параллельные конкурирующие химические превращения. Полнота химического превращения компонентов в этих реакциях в общем случае определяется термодинамическими и кинетическими факторами. В случае жидкофазного горения (температура горения превышает температуру плавления исходных компонентов и продуктов горения) полнота превращения в значительной мере определяется временем контакта металлических и оксидных реагентов, которое ограничено процессом их сепарации под действием гравитации [1–3]. Управление химическим превращением дает возможность формировать химический и фазовый составы оксидного и металлического слоев, получать полезные для практики материалы и решать ряд прикладных задач.

В данной работе на примере горения системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \gamma\text{Cr}_2\text{O}_3$ изучены закономерности формирования фазового и химического составов конечных продуктов (γ — стехиометрический коэффициент). Большое внимание в исследовании уделено конкуренции реакций Fe_2O_3 и Cr_2O_3 с Al в условиях его дефицита, а также определению пределов горения и фазоразделения, формированию макро- и микроструктуры литых продуктов горения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали Fe_2O_3 и Cr_2O_3 марки «ч» и Al марки АСД-4. Смеси сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 20 мм, высотой 50 мм или в графитовых цилиндрических формах диаметром 40 мм, высотой 100 мм. Масса смесей в первом случае составляла 20 г, во втором варьировалась от 100 до 200 г. Эксперименты проводили в бомбе постоянного давления, в среде азота при начальном давлении 4 МПа. В экспериментах варьировали массовое содержание Cr_2O_3 (α) при стехиометрическом соотношении Fe_2O_3 и Al : $\alpha = \gamma\mu_3/(\mu_1 + 2\mu_2 + \gamma\mu_3)$, μ_1 , μ_2 и μ_3 — молекулярные массы Fe_2O_3 , Al и Cr_2O_3 соответственно.

В опытах вели визуальное наблюдение за процессом горения, а также осуществляли его видеосъемку. Конечные продукты исследовали методами рентгенофазового, химического и локального рентгеноспектрального анализов. Среднюю линейную скорость горения (u) рассчитывали из отношения высоты смеси к времени горения (для медленно горящих смесей) или по материалам видеосъемки. Потерю массы при горении за счет диспергирования (η_1), полноту извлечения металлического продукта из исходной смеси (η_2) и относительную массу оксидного слоя (η_3) рассчитывали по формулам: $\eta_1 = (M_0 - M_{pr})/M_0$, $\eta_2 = M_2/M_0$, $\eta_3 = M_3/M_0$, где M_0 — начальная масса смеси, M_{pr} — конечная масса продуктов горения, M_2 — масса металлического слитка, M_3 — масса оксидного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32859).

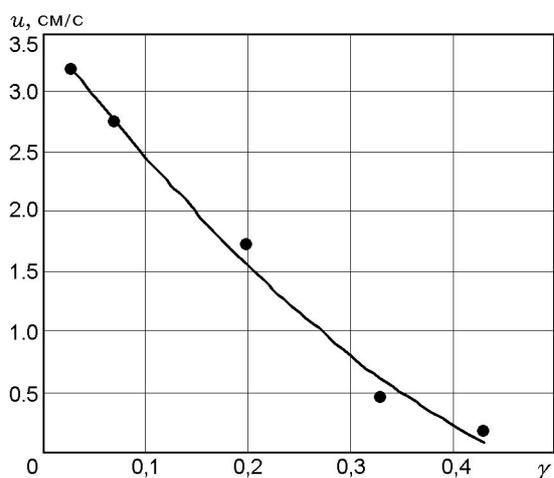


Рис. 1. Влияние содержания Cr_2O_3 в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} + \gamma\text{Cr}_2\text{O}_3$ на скорость горения

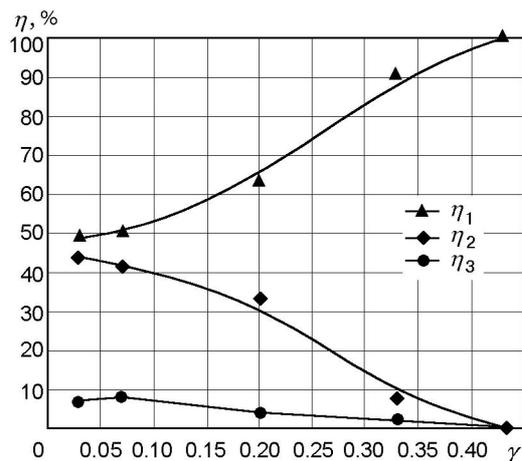


Рис. 2. Влияние содержания Cr_2O_3 в исходной смеси на полноту диспергирования (η_1) и полноту выхода металлической (η_2) и оксидной (η_3) фаз в слиток

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования показали, что при малом содержании оксида хрома в исходной смеси горение происходит с плоским фронтом в стационарном режиме. С увеличением коэффициента γ режим горения становится нестационарным, фронт искривляется, а при достаточно большом содержании Cr_2O_3 в исходной смеси ($\gamma = 0.43$) достигается предел горения, при этом скорость горения монотонно уменьшается (рис. 1). В зависимости от соотношения Fe_2O_3 и Cr_2O_3 в исходной смеси продукты горения получают либо в виде слитка (два слоя: верхний —

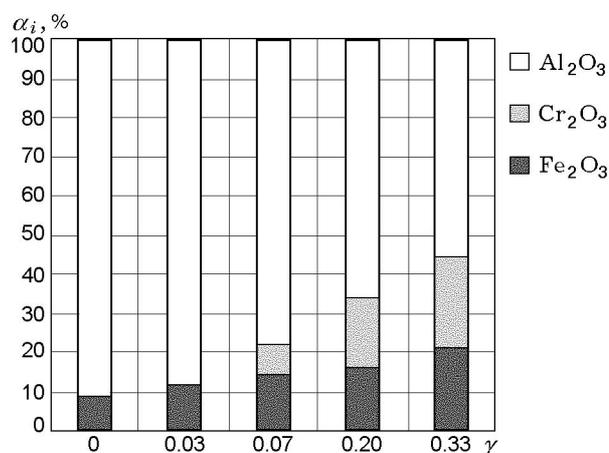


Рис. 3. Влияние содержания Cr_2O_3 в исходной смеси на химический и фазовый составы оксидной фазы

оксидный, нижний — металлический), либо в виде спека, в котором оксидная и металлическая фазы перемешаны между собой. С ростом массовой доли Cr_2O_3 в исходной смеси потеря массы в области горения монотонно уменьшается, полнота выхода металлической фазы в слиток вначале не меняется, а затем быстро уменьшается; тенденция изменения массы шлакового слоя с ростом массовой доли Cr_2O_3 носит противоположный характер (рис. 2). Существует достаточно широкая область значений соотношения реагентов ($\gamma = 0.03 \div 0.2$), в которой происходит четкое разделение оксидной и металлической фаз, а выход металлической фазы близок расчетному. В этом случае шлаковый слой состоит практически из оксидных продуктов.

При анализе состава оксидной и металлической фаз основное внимание уделялось этой области. По данным химического, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов оксидная фаза представляет собой твердый раствор оксида хрома и железа в корунде. Соотношение оксидов определяется составом исходной смеси (рис. 3). Металлическая фаза содержит, главным образом, железо и хром.

Из анализа экспериментальных данных следует, что в волне горения протекают конкурирующие химические превращения: 1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ и 2) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$. Во всех восстановительных реакциях более активным является оксид железа (относительная глубина

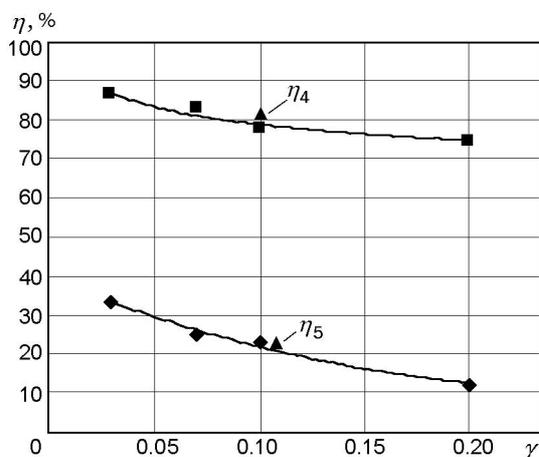


Рис. 4. Влияние содержания Cr₂O₃ в исходной смеси на относительную глубину химического превращения Fe₂O₃ (η_4) и Cr₂O₃ (η_5)

Влияние содержания оксида хрома на температуру горения и равновесный состав продуктов горения смеси Fe₂O₃ + 2Al + γ Cr₂O₃

γ	T_r, K	a_{Fe}	a_{Cr}	$a_{Cr_2O_3}$	$a_{Fe_2O_3}$	$a_{Al_2O_3}$
0.04	3 380	0.5083	0	0.0277	0	0.4640
0.011	3 235	0.4848	0	0.0726	0	0.4426
0.16	3 139	0.4694	0	0.1022	0	0.4285
0.35	2 822	0.4186	0	0.1993	0	0.3821

превращения Fe₂O₃ существенно превышает относительную глубину превращения Cr₂O₃), что видно из рис. 4, где $\eta_4 = 1 - M_4/M_{4,0}$, $\eta_5 = 1 - M_5/M_{5,0}$, M_4 — масса Fe₂O₃ в продуктах горения, $M_{4,0}$ — масса Fe₂O₃ в исходной смеси, M_5 — масса Cr₂O₃ в продуктах горения, $M_{5,0}$ — масса Cr₂O₃ в исходной смеси. Массу Fe₂O₃ и Cr₂O₃ в конечных продуктах рассчитывали по данным химического, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов, а массу Fe₂O₃ и Cr₂O₃ в

исходной смеси брали из экспериментальных данных.

Из термодинамического расчета по программе «Термо» (см. таблицу) следует, что в интервале $\gamma = 0.03 \div 0.2$ температура горения монотонно уменьшается, полнота восстановления Fe₂O₃ равна единице, а полнота восстановления Cr₂O₃ — нулю. Результаты расчета хорошо соответствуют поведению зависимостей скорости горения (см. рис. 1) и фазоразделения (см. рис. 2) от γ , но противоречат данным химического анализа (см. рис. 3 и 4). Можно предположить, что это является результатом ограничения времени взаимодействия реагентов из-за быстрого фазоразделения и охлаждения, а также вследствие того, что в программе «Термо» растворы считались идеальными [4]. Поэтому состояние равновесия продуктов горения в экспериментах не достигалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхвид В. И., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 3. С. 30–32.
2. Юхвид В. И. Структурная динамика систем окисел металла — алюминий — углерод в процессах горения и химического превращения // Проблемы структурной макрокинетики. Черноголовка: ИСМАН, 1991. С. 108–123.
3. Симонян А. В., Горшков В. А., Юхвид В. И. Горение системы NiO—Al под давлением газа // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 5. С. 20–24.
4. Тараканов А. Ю., Ширяев А. А., Юхвид В. И. Фазовые превращения в высококалорийных гетерогенных системах окисел — восстановитель — неметалл // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 3. С. 68–74.

Поступила в редакцию 9/III 2005 г.