

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ НА МИНЕРАЛЬНОЙ ОСНОВЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

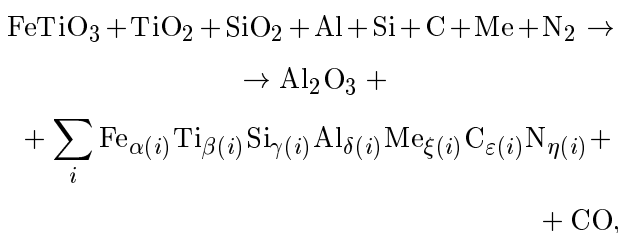
А. И. Кирдяшкин, Р. А. Юсупов, Ю. М. Максимов, В. Д. Китлер

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск  
maks@fisman.tomsk.su

Представлены результаты экспериментального исследования закономерностей горения и формирования продуктов в реакциях горения порошковых смесей на основе ильменита и кварца. Изучены режимы реакций с образованием пористых микрогетерогенных композиций  $Al_2O_3$  — металлоподобный сплав. Показана взаимосвязь механизмов очагового режима горения и образования анизотропной макроструктуры продуктов взаимодействия.

Ключевые слова: горение, очаговая реакция, минералы, керамика.

Сочетание реакций металлотермического восстановления минеральных оксидов и синтеза неорганических соединений в режиме горения дает возможность экономичного получения композиционных материалов, которые находят применение в качестве огнеупоров, фильтров и др. [1, 2]. В отличие от традиционного металлотермического метода изготовления сплавов [3], требующего отделения шлаковой составляющей продукта реакции, в указанном режиме весь продукт является целевым. В работе изучены возможности получения композиционных материалов состава  $Al_2O_3$  — металлоподобные соединения по следующей интегральной реакционной схеме:



где  $\alpha(i)$ ,  $\beta(i)$ ,  $\gamma(i)$ ,  $\delta(i)$ ,  $\xi(i)$ ,  $\varepsilon(i)$ ,  $\eta(i)$  — стехиометрические коэффициенты элементов в металлоподобных соединениях.

Исходными компонентами реакций служили природные концентраты ильменита (условная формула  $FeTiO_3^*$ , состав (по массе):  $TiO_2$  — 64,8 %,  $FeO$  — 30,3 %,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$  — остальное) и кварца (условная формула  $SiO_2^*$ , состав (по массе):  $SiO_2$  — 98,4 %,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  — остальное), а также промышленные порошки кремния КР2, алюминия АСД-4, меди ПМС1, хрома ПХС1, сажи ПМ-15,

оксида алюминия. Компоненты смешивали в шаровой мельнице в необходимых соотношениях и формовали цилиндрические образцы диаметром  $7 \div 40$  мм, высотой  $30 \div 80$  мм, пористостью  $30 \div 70$  %. Реакцию горения смесей, инициируемую от нагретой вольфрамовой электроспиральи и специального поджигающего состава, проводили в среде азота и аргона при давлении  $0,01 \div 10$  МПа. Среднюю линейную скорость горения определяли базисным методом с точностью не менее 5 % по сигналам светодиодов. Температуру горения измеряли вольфрам-рениевыми термопарами ВР5–ВР20 толщиной 0,1 мм. Кроме того, скорость, температуру и другие характеристики горения контролировали с использованием специальной телевизионной системы, предназначенной для определения динамических тепловых полей методом цветовой пирометрии (подробное описание системы см. в [4]). Калибровку системы проводили с помощью светоизмерительной лампы СИ-10-300у1. Продукты реакции изучали методами металлографического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа.

Как показали эксперименты, самоподдерживающееся горение двойных порошковых смесей при комнатной температуре реализуется лишь в системе ильменит — алюминий. Смесь состава  $FeTiO_3^* + 26,4$  %  $Al$  (стехиометрия, соответствующая полному восстановлению  $Fe$ ,  $Ti$ ) выбрана в качестве базовой для обеспечения реакций с участием других компонентов. Учитывая характер полученных зависимостей скорости горения от концентрации,

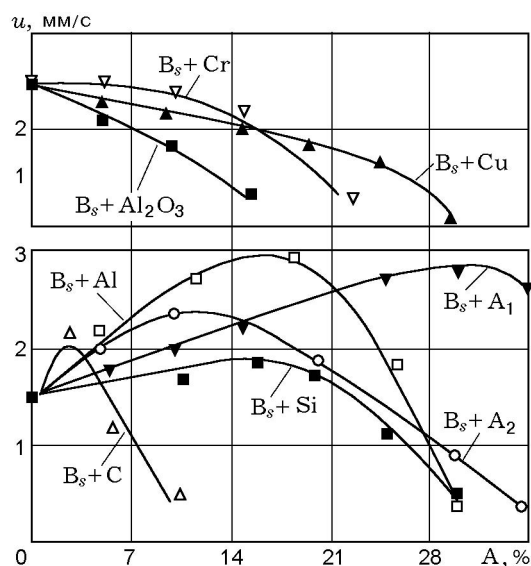


Рис. 1. Зависимость скорости горения смесей от их состава:

$B_s$  — базовая смесь  $FeTiO_3^* + 26,4\% Al$ ; добавки: Al, Si, C, Cr, Cu,  $Al_2O_3$ ;  $A_1$  —  $SiO_2 + 37,5\% Al$ ;  $A_2$  —  $Si + 30\% C$ ;  $(p_{N_2})_0 = 10^5$  Па

добавляемые компоненты можно условно разделить на химически «активные» и «пассивные», которые соответственно ускоряют или замедляют горение (рис. 1). Действие «активных» добавок (Al, Si, C,  $SiO_2^* + Al$ ) объясняется повышением интегрального теплового эффекта реакции, а действие «пассивных» ( $Al_2O_3$ , Cu, Cr) — снижением калорийности системы.

Сильное спекание продуктов реакции и превышение максимальной температурой горения ( $2170 \div 2220$  К по данным термометрических измерений) температур плавления большинства исходных компонентов и продуктов (кроме  $Al_2O_3$ , C, наиболее тугоплавких карбидов, нитридов, силицидов) свидетельствуют о протекании процесса с участием расплава.

Зависимости скорости горения от относительной плотности смесей имеют экстремальный характер (рис. 2), который объясняется различными тенденциями в изменении теплофизических и кинетических характеристик системы. Максимум зависимости  $u(\rho_r)$  формируется, по-видимому, следующим образом. С повышением плотности увеличивается теплопроводность материала, улучшаются условия протекания гетерогенной реакции за счет повышения числа контактов между частицами компонентов; в результате скорость горения возрастает. Одновременно с ростом плот-

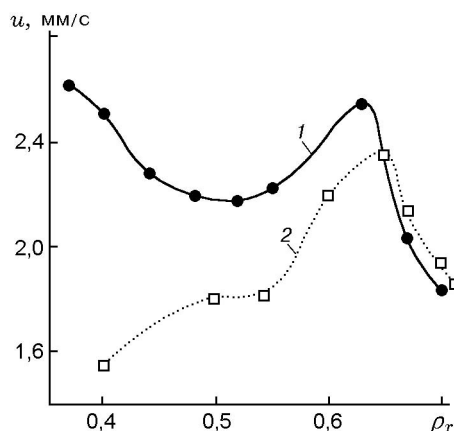


Рис. 2. Зависимость скорости горения смесей от их относительной плотности:

1 —  $B_s + 9,8\% Al + 16,4\% SiO_2^* + 10,0\% Si + 2,7\% C$ ; 2 —  $B_s + 23,1\% Si + 2,7\% C$ ;  $(p_{N_2})_0 = 10^5$  Па

ности усиливается расслоение образца в процессе реакции, что ведет к уменьшению скорости распространения тепла и скорости горения. Причиной расслоения является, по-видимому, действие давления газообразных продуктов реакции в условиях малой газопроницаемости образца, ухудшающейся с ростом плотности.

Другая тенденция в изменении теплофизических характеристик связана с объемной усадкой (спеканием) материала в процессе горения. Самоуплотнение образца способствует интенсификации теплопереноса и горения. Последнее, по-видимому, повлияло на ход кривой 1 на рис. 2, где с уменьшением плотности от 0,55 до 0,35 скорость горения увеличивается одновременно с ростом объемной усадки от 7 до 20%. На кривой 2 аналогичного роста скорости горения не наблюдается, что коррелирует с малой величиной усадки, ограниченной  $5 \div 8\%$ .

Необходимо отметить, что изменения скорости горения за счет повышения теплопроводности реакционной системы при уплотнении исходной смеси и при самоуплотнении материала не равнозначны. В первом случае нарастает расслоение образца при горении, что ограничивает теплопередачу. Во втором случае процесс спекания ведет к ликвидации структурных дефектов образца, что способствует теплопередаче.

Влияние внешнего давления на скорость горения показывает существенную роль газофазного механизма реакции. В области низкого давления зависимость  $u(p_0)$  (рис. 3) имеет экстремальный характер, процесс сопровожда-

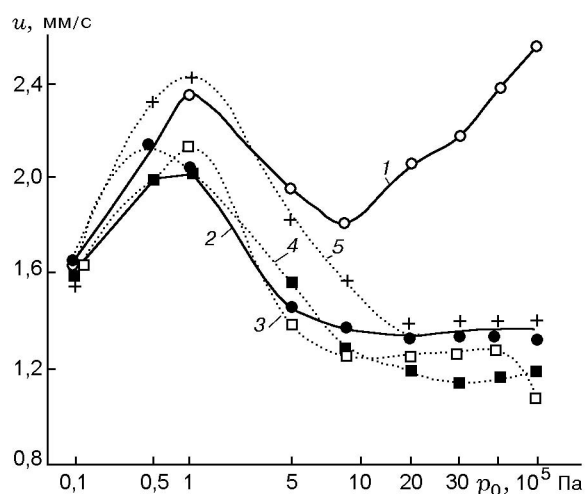


Рис. 3. Зависимость скорости горения от давления газовой среды:

линии 1, 3, 5 —  $N_2$ , 2, 4 —  $Ar$ ; 1, 2 —  $B_s$  ( $FeTiO_3^* + 26,4\% Al$ ); 3, 4 —  $B_s + 23,1\% Si + 2,7\% C$ ; 5 —  $B_s + 9,8\% Al + 16,4\% SiO_2 + 10,0\% Si + 2,7\% C$

ется дымовыми выбросами, конденсированная составляющая которых содержит Si (до 6 ат. %), Al (до 1 ат. %), Ti (до 0,8 ат. %), Fe (до 0,4 ат. %), K, Ca (до 1,5 ат. %) и др. Выбросы, по-видимому, представляют собой смесь относительно легколетучих соединений указанных элементов с кислородом, углеродом и являются промежуточными продуктами взаимодействия в волне горения. При  $p_0 > 2 \cdot 10^6$  Па выбросы прекращаются, меняется характер зависимости  $u(p_0)$ , что указывает на смену кинетического режима реакции. Переход к слабой зависимости  $u(p_0)$  (кривые 3–5 на рис. 3) объясняется реализацией безгазового режима, а монотонный рост скорости при увеличении давления азота (кривая 1) — включением процесса азотирования компонентов и промежуточных продуктов взаимодействия в реакционной волне. Последнее согласуется с наличием заметного количества азотсодержащих соединений в материале сгоревших образцов.

Следует отметить, что определенную роль в формировании зависимости  $u(p_0)$  могут играть объемные изменения материала при горении. Это относится к интервалу  $p_0 = (0,1 \div 1,0) \cdot 10^5$  Па, где с уменьшением давления объемное расширение продуктов реакции увеличивается от  $0 \div 2$  до  $10\%$ . В диапазоне  $p_0 = (1,1 \div 50,0) \cdot 10^5$  Па объемное расширение незначительно ( $0 \div 2\%$ ) и постоянно, хотя скорость горения меняется сильно. Последнее дает

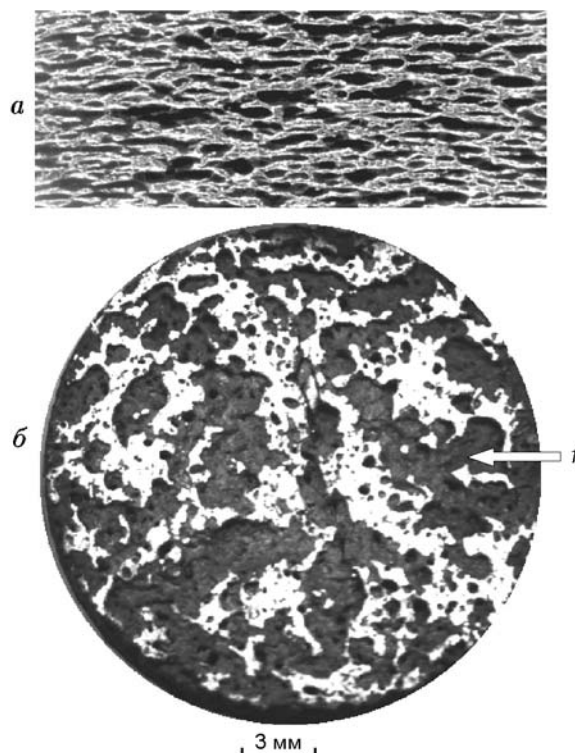


Рис. 4. Характерная макроструктура продукта горения:

*a* — продольный разрез образца, *б* — поперечный разрез образца; 1 — дисковая полость

основание считать, что зависимость  $u(p_0)$  преимущественно обусловлена кинетическим механизмом реакции.

Характер влияния диаметра образца на скорость горения типичен для безгазовых и малогазовых систем. С ростом диаметра до 20 мм скорость горения увеличивается, а далее остается практически постоянной. Отсюда следует вывод о достижении адиабатического режима реакции при размере образцов более 20 мм, когда теплопотери не влияют на распространение реакционной волны.

Согласно проведенным исследованиям, материал продукта горения представляет собой композицию «оксид алюминия — металлоподобные соединения». Последние являются многокомпонентными соединениями титана, железа, кремния, углерода, азота и др. Поскольку максимальная температура горения составов не превышает температуру плавления  $Al_2O_3$  (2320 К) и других наиболее тугоплавких составляющих, формирование материала в волне и за реакционной волной происходит из суспензионного состояния (расплав — твердые части-

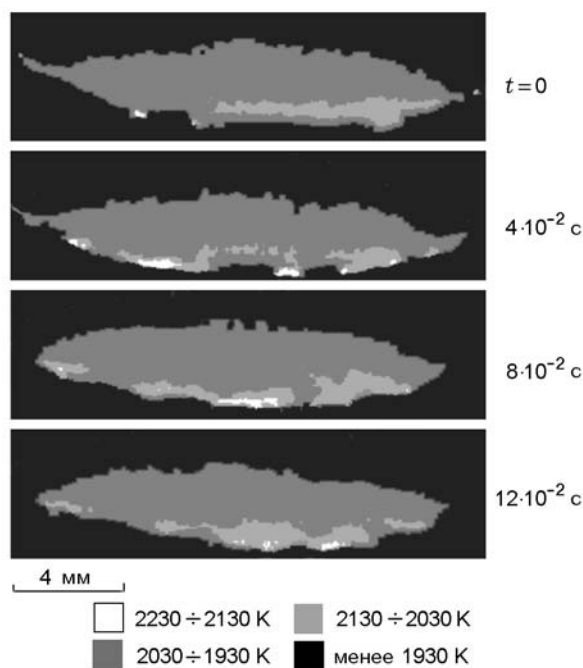


Рис. 5. Кинограмма структуры температурного поля переднего фронта волны горения

цы). Высокая вязкость суспензии способствует сохранению достаточно малого размера фазовых составляющих ( $0,005 \div 0,5$  мм) вследствие подавления эффектов обособления фаз, вызываемых силами поверхностного натяжения и гравитации.

Продукт реакции образует анизотропный пористый скелет, открытая пористость которого близка к пористости исходной смеси. Поровое пространство сгоревшего образца состоит из сети полостей дисковой формы, распределенных в плоскости фронта горения (рис. 4). Полости связаны множеством более мелких каналов. Для различных составов диаметр дисковых полостей находится в интервале  $0,1 \div 5,0$  мм, толщина —  $0,1 \div 1,0$  мм, диаметр связующих каналов —  $0,01 \div 0,1$  мм. С ростом скорости горения размер полостей уменьшается.

Особенностью горения изучаемых систем является наличие локальных температурных неоднородностей реакционной волны, наблюдаемых на поверхности образца в виде ярких точечных очагов (размер менее  $0,5$  мм), стохастически появляющихся и движущихся вдоль передней части фронта горения. Ранее подобный режим горения наблюдался [5, 6] в системах Ti-Si, Ti-B-Cu и др. Видеосъемка процесса пока-

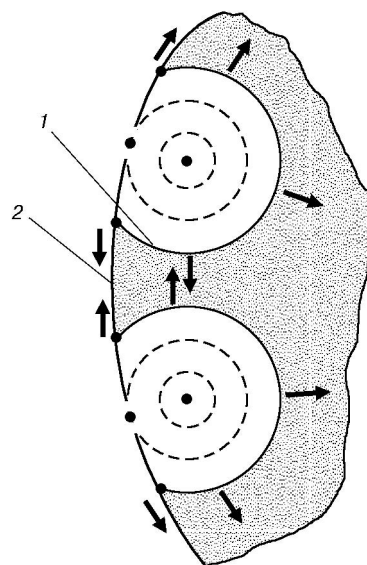


Рис. 6. Схема распространения реакционных миниволн в плоскости макроскопической волны горения:

1 — фронт «миниволны», 2 — наружная поверхность образца

зывает, что при перемещениях очагов кратковременно образуются яркие вытянутые участки длиной до  $3,0 \div 5,0$  мм, которые в дальнейшем сливаются по светимости с окружающими областями. В течение своей эволюции очаги нагреты на  $100 \div 200$  К выше относительно однородной по температуре зоны реакционной волны (рис. 5). Размер очагов уменьшается с ростом скорости горения, а при  $u > 1$  см/с очаги, как правило, отсутствуют.

Как показывают наблюдения, дисковые полости в образце формируются в зонах развития очагов, т. е. существует взаимосвязь между механизмами горения и образования структуры пор. Возможная схема процессов заключается в следующем. В зоне прогрева волны горения самопроизвольно возникают точечные реакционные очаги (флуктуации состава, плотности, температуры смеси), которые в дальнейшем расширяются в виде отдельных «миниволн» в плоскости макроскопической волны. На боковой поверхности образца формируется своеобразная проекция миниволны, эволюционирующая от точки до линейного отрезка (рис. 6) и наблюдаемая в эксперименте. Вследствие избытка энтальпии зоны прогрева в миниволне реализуется повышенная температура. Это приводит к локальному увеличению доли расплавленных продуктов реак-

ции, капиллярной миграции расплава, ускоренному спеканию материала и, в конечном счете, к формированию дисковой полости на месте распространения миниволны. Сохранению полости в образующемся материале способствует высокая вязкость конечного продукта реакции.

В рамках указанной схемы толщина дисковой полости ( $h$ ) близка к размеру зоны прогрева макроволны:  $h \approx a/u$ , где  $a$  — температуропроводность смеси. Диаметр полости ( $D$ ) эквивалентен размеру области распространения миниволны за характерное время горения:  $D \approx va/u^2$ , где  $v$  — линейная скорость миниволны. Отсюда зависимость степени анизотропии пор в продукте реакции ( $A = D/h$ ) представляется выражением  $A \approx v/u$ , которое удовлетворительно соответствует экспериментальным данным. Действительно, из металлографического анализа продукта горения следует, что  $A \leq 5$ . Анализ данных телевизионной съемки процесса показывает, что скорость перемещения точечных реакционных очагов на поверхности образца  $v' = 20 \div 30$  мм/с при  $u = 2 \div 4$  мм/с. Отсюда, полагая  $v \leq v'$ , получаем  $v/u \leq 6 \div 15$ .

Таким образом, формирование анизотропии пор в продукте реакции обусловлено очаговым режимом горения, который характеризуется суперпозицией макро- и миниреакционных волн. Скорости распространения волн различны, что может быть вызвано отличающимися температурными режимами и кинетически-

ми механизмами, а также другими причинами, выяснение которых требует дальнейших исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Юсупов Р. А., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М.** Керамические фильтрующие элементы для промышленной очистки газов и жидкостей // Проблемы и пути эффективного освоения минерально-сырьевых ресурсов Сибири и Дальнего Востока: Материалы юбилейной науч.-практ. конф. Томск: STT, 2000. С. 283–284.
2. **Исмаилов М. Б., Габаев Ж. А.** СВС огнеупорных материалов // Инж.-физ. журн. 1993. Т. 65, № 5. С. 610–612.
3. **Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф.** Восстановление окислов металлов алюминием. М.: Металлургия, 1967.
4. **Саламатов В. Г., Цыба Г. А., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М.** Телевизионная система определения динамических тепловых полей в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) // Измерит. техника. 2002. № 9.
5. **Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т., Кучкин М. Н.** Режимы неустойчивого горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 4. С. 51–58.
6. **Рогачев А. С., Мукасян А. С., Варма А.** Микроструктура самораспространяющихся волн экзотермических реакций в гетерогенных средах // Докл. АН. 1999. Т. 366, № 6. С. 777–780.

*Поступила в редакцию 24/X 2001 г.*