

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

М. А. Корчагин, В. А. Подергин

(Новосибирск)

При исследовании процессов горения конденсированных систем большое значение имеет изучение химического механизма горения с анализом роли промежуточных продуктов и стадий [1]. В настоящее время сведений о механизме и кинетике реакций в волне горения практически нет [2, 3]. Это объясняется экспериментальными трудностями исследования процессов, протекающих с высокими скоростями и сопровождающихся выделением большого количества тепла, в результате чего в зоне горения развиваются температуры $\sim 2500\text{--}4000^\circ\text{C}$ [1].

Одним из путей решения стоящих проблем является разработка модельных методик исследования, позволяющих изучать структуру и состав образующихся на границе раздела реагентов — продуктов химических реакций. В настоящей работе для этих целей предлагается использовать метод высокотемпературной дифракционной электронной микроскопии.

Взаимодействие в двухкомпонентной реакционной смеси исследуется на образцах в виде контактирующей пары, один из компонентов которой мелкодисперсная частица, а другой — пленка толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$. Реакция между ними инициируется нагревом образца при помощи специальной приставки [4] или электронным пучком микроскопа повышенной интенсивности. Процессы, сопровождающие инициирование реакции и взаимодействие реагентов, можно наблюдать непосредственно на экране микроскопа, а фазовые превращения, протекающие на границе раздела, изучать при помощи методов микродифракции и темнопольного изображения. Минимальная площадь образца, от которой можно получить картину микродифракции, составляет $\sim 1 \text{ мкм}^2$. Для иллюстрации возможностей предлагаемой методики приведены результаты исследования взаимодействия в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Al}$, механизм горения которой хорошо изучен [5].

Методика эксперимента

Поликристаллическая пленка чистого алюминия марки АВ-000 толщиной $\leq 2000 \text{ \AA}$ готовилась напылением в вакууме ($p \sim 10^{-5}$ мм рт. ст.) на подложку из монокристалла КВг. Пленка отделялась растворением подложки в дистиллированной воде; затем она вылавливалась на медную сетку и закреплялась в держателе образцов электронного микроскопа. На нее методом сухого препарирования наносились частицы порошка Fe_2O_3 марки Х. Ч. Образцы исследовались на просвет в электронном микроскопе EF/4 (производство «Карл Цейсс Йена») при ускоряющем напряжении 65 кВ. Инициирование реакции взаимодействия между Fe_2O_3 и алюминием осуществлялось нагреванием электронным пучком. Основные наблюдения выполнены при использовании частиц Fe_2O_3 размером 5—10 мкм.

Для исследования состава продуктов горения реальных реакционных смесей применялся рентгенофазовый анализ. Из порошков Fe_2O_3 и алюминия марки АСД-1 готовились составы с разным количеством Al и стехиометрические смеси, содержащие по массе 80% инертного разбавителя (безводная $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки ч. д. а.). Из смесей прессова-

лись таблетки диаметром 25 и высотой ~ 15 мм. Вертикально стоящий образец, собранный из нескольких таблеток, поджигался раскаленной вольфрамовой спиралью с небольшим количеством подсыпки бариевого термита ($\text{BaO}_2 + 4/3 \cdot \text{Al}$). Опыты проводились в атмосфере аргона при $p = 1$ атм.

Результаты опытов и их обсуждение

В экспериментах установлено, что заметные превращения образца при электронно-микроскопическом исследовании происходят только после плавления частицы окиси железа. На рис. 1 показана частица жидкой окиси железа, лежащая на пленке алюминия. В момент плавления Fe_2O_3 пленка алюминия, судя по картинам микродифракции, нагревалась не выше $150\text{--}250^\circ\text{C}$ [6]. Такое поведение образцов при нагревании электронным пучком объясняется различием в механизмах теплоотвода от пленки алюминия и частицы окисла [7]. После образования капли Fe_2O_3 поверхность пленки алюминия рядом с ней покрывается частицами, максимальные размеры которых составляют $100\text{--}150 \text{ \AA}$. На картинах микродифракции от этих участков кроме колец, соответствующих дифракционным максимумам алюминия, появляются семь дополнительных колец. Данные расчета (см. таблицу) таких картин свидетельствуют о том, что частицы состоят из FeO [8].

При дальнейшем незначительном повышении интенсивности электронного пучка капля окиси железа как бы проваливается в пленку алюминия. Одновременно с этим между каплей и алюминием начинает образовываться быстрорастущий слой продукта взаимодействия, граница которого перемещается радиально по пленке алюминия. После достижения слоем продукта ширины ≈ 2 мкм размеры его не увеличиваются, но продвижение границы продолжается. Однако скорость этого перемещения намного меньше первоначальной, при этом видимый диаметр капли увеличивается. Если не повышать интенсивность пучка, то через некоторое время взаимодействие прекращается. Снижение скорости взаимодействия, по-видимому, связано как с торможением реакции нарастающим слоем продукта, так и с уменьшением температуры капли из-за смены механизма теплоотвода. Ширина слоя продукта не зависит от первоначального диаметра капли.

Исследование участков образцов, на которых прошло описанное выше взаимодействие, в режимах микродифракции и темнопольного изображения позволило выявить несколько зон, различающихся по фазовому составу (рис. 2). Зона 1 — пленка чистого алюминия. Данные расчета картин микродифракции от зоны 2 совпадают с приведенными в таблице и свидетельствуют, что она представляет собой пленку алюминия с мелкодисперсными частицами FeO на поверхности. На рис. 3 показаны внешний вид зоны 3, часть зоны 4 (слой продукта) и граница между ними. Установлено, что тонкие частицы зоны 3, лежащие на пленке алюминия, состоят из FeAl_2O_4 [8]. Кроме линий этого соединения и алюминия на электроно-

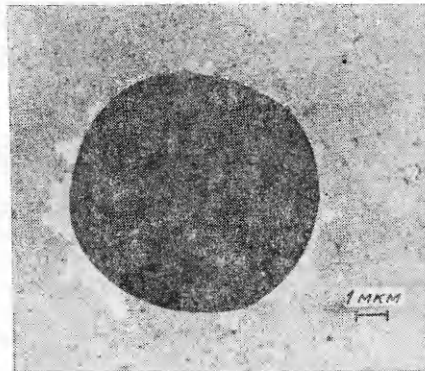


Рис. 1. Расплавленная частица окиси железа на поверхности алюминиевой пленки.

Данные расчета картин микродифракции

Для зоны 2		Для зоны 3		Для зоны 4		Для переходной области от зоны 4 к Fe ₂ O ₃	
d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J	d, Å	J
2,49	С.	4,67	Ср. с.	4,68	Ср.	4,80	Ср.
2,35	О. с.	2,86	С.	2,86	О. с.	2,91	С.
2,16	С.	2,45	О. с.	2,45	О. с.	2,53	О. с.
2,03	С.	2,34	Сл.	2,03	Ср. с.	2,43	Ср. с.
1,53	О. с.	2,04	Ср.	1,87	О. о. сл.	2,10	Ср. с.
1,45	Ср. с.	1,77	О. сл.	1,68	Ср.	2,02	Ср.
1,31	Ср. сл.	1,66	Сл.	1,56	Ср. с.	1,71	Ср.
1,25	Ср.	1,57	Ср.	1,44	С.	1,65	С.
1,18	Ср. сл.	1,45	Ср. с.	1,27	Сл.	1,56	Ср. с.
0,99	Сл.	1,30	О. сл.	1,22	О. сл.	1,46	Ср.
0,93	О. о. сл.	1,25	Сл.	1,18	О. сл.	1,34	О. о. сл.
0,90	О. сл.	1,18	Сл.	1,14	О. сл.	1,30	О. о. сл.
		1,14	Сл.	1,09	Сл.	1,22	О. сл.
		1,10	О. о. сл.	1,05	О. сл.	1,17	О. сл.
		1,07	О. сл.	1,01	О. о. сл.	1,13	О. о. сл.
		0,96	Сл.	0,95	Сл.	1,09	Сл.
		0,93	О. о. сл.	0,91	О. сл.	1,06	О. сл.
		0,88	О. сл.	0,85	О. сл.	1,04	О. о. сл.
		0,84	Сл.	0,83	О. сл.	0,97	О. сл.
		0,78	Ср. сл.	0,80	Сл.	0,94	О. сл.
				0,76	О. сл.	0,87	О. о. сл.

граммах иногда присутствуют линии FeO. Размеры частиц FeAl₂O₄ уменьшаются по мере приближения к границе с зоной 2, где их максимальный диаметр не превосходит размера частиц FeO.

Результаты расчета картин микродифракции от зоны 4 (см. таблицу) хорошо совпадают с рентгеновскими для FeAl₂O₄. На рис. 4 видно, что основные особенности этой зоны состоят в увеличении размера зерен до 0,5—0,7 мкм по мере приближения к капле окиси железа и в наличии пустот между зернами. Как правило, зона FeAl₂O₄ переходит в каплю окиси железа через промежуточную область, состоящую из отдельных крупных кристаллов. Межплоскостные расстояния, полученные из расчета картин микродифракции от этой переходной области, свидетельствуют о присутствии в ней, помимо FeAl₂O₄, окиси железа в виде Fe₃O₄ (см. таблицу) [8].

Дальнейшее повышение интенсивности электронного пучка ведет к возобновлению взаимодействия между каплей окиси железа и алюминием по описанной выше схеме. По мере продолжения реакции наблюдается расход окиси железа из капли. В конечном итоге капля приобретает форму тора (рис. 5). Фазовый состав остатка капли средствами электронной микроскопии определить трудно. Следует отметить, что при горении реакционных смесей в качестве конечного продукта FeAl₂O₄ образуется как при недостаточном (по сравнению со стехиометрическим) количестве алюминия в смеси, так и при введении в стехиометрическую смесь ≥50% окиси алюминия. Помимо FeAl₂O₄ в продуктах горения также присутствует FeO.

Известно, что Fe₂O₃ разлагается при температуре плавления на Fe₃O₄ и O₂ [9]. Проведенные термодинамические расчеты показывают, что изобарный потенциал этой реакции становится

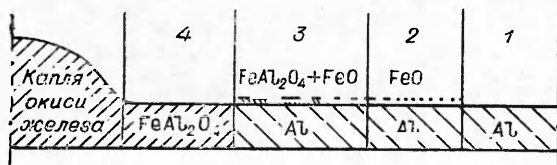


Рис. 2. Схема расположения зон взаимодействия.

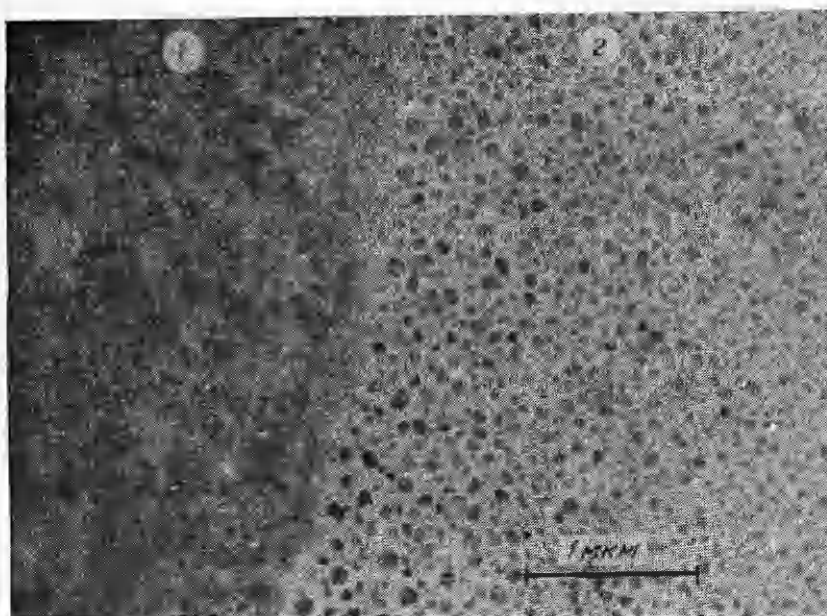


Рис. 3. Внешний вид зоны 3 (1) и части слоя продукта взаимодействия (2).

ся равным нулю при температуре 1700 К. Масс-спектрометрическими исследованиями установлено, что в вакууме Fe_2O_3 разлагается на Fe_3O_4 и O_2 при температуре 1100—1200К, а Fe_3O_4 — на FeO и O_2 при 1450—1600К. Окислов железа в газовой фазе не обнаружено [10].

Таким образом, можно считать, что в момент, непосредственно предшествующий началу взаимодействия между каплей окиси железа и алюминием, имеет место последовательное термическое разложение полуторной окиси железа по схеме: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$. Однако тепловые условия реализации этой схемы таковы, что процесс разложения Fe_3O_4 не проходит до конца, о чем свидетельствует присутствие линии Fe_3O_4 на картинах микродифракции от переходной области между зоной 4 и каплей окиси.

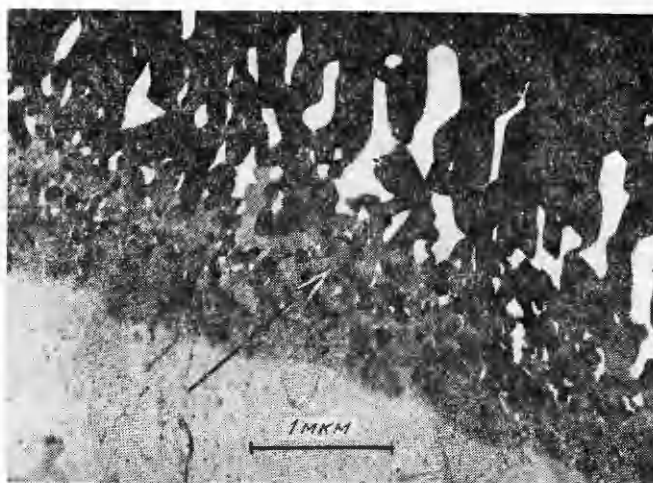


Рис. 4. Структура слоя продукта (показан стрелкой) и переходной области (крупные, почти непрозрачные кристаллы в верхней части рисунка).

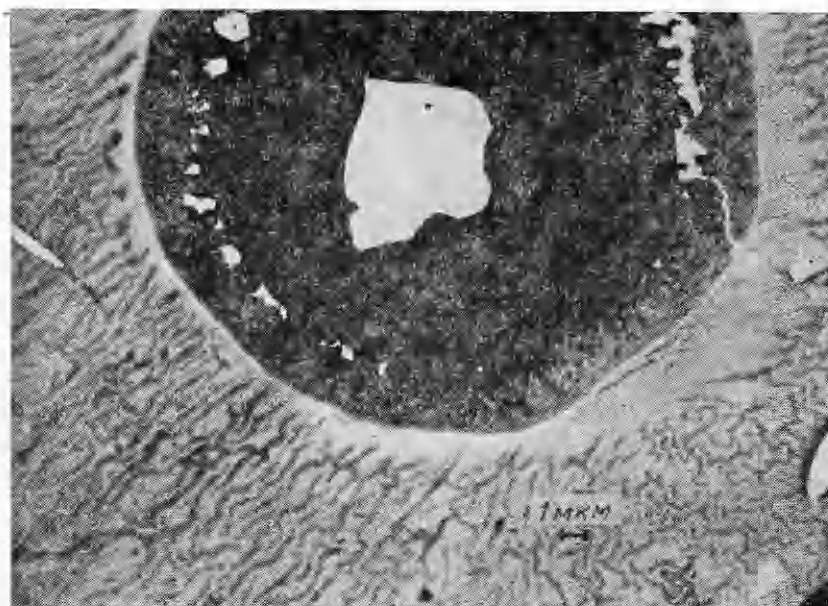
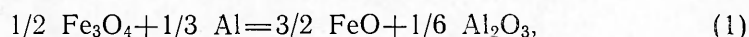


Рис. 5. Внешний вид остатка окиси железа (темное образование с отверстием неправильной формы в центре) после взаимодействия с пленкой алюминия.

Появление FeO на алюминиевой пленке, по-видимому, можно объяснить, предположив, что Fe_3O_4 в поверхностном слое капли разлагается с образованием FeO, частицы которой мигрируют благодаря поверхностной диффузии.

Наблюдаемые на поверхности пленки алюминия тонкие пластинки FeAl_2O_4 в зоне 3 (см. рис. 3) образуются в результате взаимодействия FeO с аморфной Al_2O_3 , всегда присутствующей на алюминии. Подтверждением этому служит перемещение этой зоны во время взаимодействия капли окиси железа с алюминием в сторону зоны 2, которая, в свою очередь, тоже передвигается в зону чистого алюминия. Перемещение зоны 2 свидетельствует и о непрерывном процессе превращения части Fe_3O_4 в FeO.

Образование FeAl_2O_4 может происходить несколькими путями. Если восстановление Fe_3O_4 происходит при недостаточном (по сравнению со стехиометрическим) количестве алюминия, то возможны две последовательные стадии.



или FeAl_2O_4 образуется непосредственно по реакции: $1/2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al} = \text{Fe} + 1/2 \text{FeAl}_2\text{O}_4$.

В случае, если идет реакция (1), может возникнуть еще один вариант: $2\text{FeO} + \text{Al} = 3/2\text{Fe} + 1/2\text{FeAl}_2\text{O}_4$. Образующаяся шпинель FeAl_2O_4 может быть затем восстановлена алюминием: $1/2 \text{FeAl}_2\text{O}_4 + 1/3 \text{Al} = 1/2 \text{Fe} + 4/6 \text{Al}_2\text{O}_3$. Но поскольку Fe в продуктах взаимодействия не обнаружен, то реакция идет согласно (1), (2).

К сожалению, в электронном микроскопе невозможно измерить температуру, реализующуюся в зоне взаимодействия. Однако ее изменение можно оценить интервалом от температуры плавления Fe_2O_3 до комнатной. При этих температурах изобарные потенциалы всех реак-

ций, и в частности (1) и (2), вычисленные с использованием данных [11—13], меньше нуля, что свидетельствует об их термодинамической возможности.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что механизм процесса восстановления полуторной окиси железа алюминием, определяющий горение, является стадийным. Образование одних и тех же конечных продуктов реакции, наблюдаемых в электронном микроскопе и при горении в реальных условиях, свидетельствует о принципиальной возможности моделирования химических реакций в волне горения. Дальнейшее совершенствование методики, в частности использование пленок из наиболее тугоплавких компонентов реакционной смеси, позволит более корректно моделировать химические процессы, протекающие при горении конденсированных систем.

*Поступила в редакцию
19/VI 1978*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов. В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
2. А. С. Дубровин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975.
3. А. Г. Мержанов. Теория безгазового горения. Препринт. Черногловка, 1973.
4. П. Хирш, А. Хови и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., «Мир», 1968.
5. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4, 24.
6. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М., «Наука», 1972.
7. Р. Хайденрайх. Основы просвечивающей электронной микроскопии. М., «Мир», 1966.
8. X-ray powder file, ASTM, Philadelphia, 1972.
9. Окисление металлов. Под ред. Ж. Бенара. Т. II. М., «Металлургия», 1968.
10. Е. К. Казенас, Д. М. Чижиков, Ю. Б. Цветков.— В сб.: Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. М., «Наука», 1972.
11. В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1975.
12. В. А. Левицкий, С. Г. Попов и др.— В сб.: Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. М., «Наука», 1972.
13. И. А. Новохатский, Л. М. Ленев. Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, 6, 47.

О СТАДИЙНОСТИ РЕАГИРОВАНИЯ ДВУОКИСИ СВИНЦА С ДВУОКИСЬЮ ВОЛЬФРАМА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

В. В. Александров, В. И. Смирнов, В. В. Болдырев

(Новосибирск)

В [1, 2] показана возможность проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в смесях окислов. В теоретическом плане данные системы интересны в том отношении, что в них на промежуточных стадиях весьма вероятно участие веществ в газообразном состоянии, в то время как исходные окислы и конечные продукты — твердые или жидкие. Поскольку при давлениях, близких к атмосферному, образующиеся газы имеют значительно больший удельный объем по сравнению с конденсированными веществами, следует ожи-