

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТА МАРГАНЦА

С. М. Бусурин, Ю. Г. Морозов, М. В. Кузнецов, С. Г. Бахтамов,
М. Л. Чернега

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

На примере синтеза феррита марганца показано, что электрическое поле в зависимости от напряженности и направления его приложения вызывает заметное изменение параметров гетерогенного горения. Рассмотрены возможные причины, объясняющие протекание процесса фронтального горения исходной смеси в электрическом поле.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, волна горения, перхлорат натрия, феррит марганца, электрическое поле.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений получения новых неорганических материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является применение внешних физических полей электромагнитной природы [1].

К настоящему времени известно значительное количество экспериментальных исследований, посвященных особенностям СВС широкого круга неорганических материалов в условиях пропускания через исходную шихту переменного тока промышленной частоты (см., например, [2, 3]). В этих работах влияние электрического поля на процесс обычно связывают с появлением дополнительного к химическому источнику тепла — за счет джоулева разогрева образца, что позволяет обеспечивать устойчивый режим гетерогенного горения даже в слабозкотермических системах [4]. И хотя теоретические исследования тепловых аспектов воздействия электрического поля на процесс СВС начаты еще в работах [5, 6], до настоящего времени не существует полной картины подобного явления.

Особый интерес вызывает роль нетепловых факторов воздействия электрического поля на процесс СВС [7, 8]. В известных теорети-

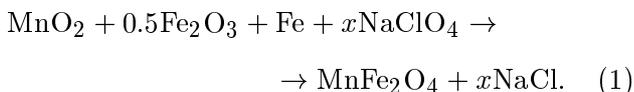
ческих моделях СВС рассматриваются некоторые механизмы нетеплового воздействия такого постоянного электрического поля на диффузионное движение исходных и промежуточных компонентов [9, 10], а также предлагается использование постоянного электрического поля в качестве параметра, управляющего составом конечного СВС-продукта. Однако экспериментальные исследования в данном направлении все еще находятся в начальной стадии, хотя выяснение подобных механизмов представляет собой значительный научный интерес.

Изучение влияния различных физических воздействий на процессы синтеза актуально и для практики создания материалов с заданными свойствами. Известно, например, что применение постоянного магнитного поля в процессе СВС ряда функциональных магнитных материалов (ферритов) существенно меняет не только параметры процесса, но и свойства получаемых материалов [11]. Влияние же постоянного электрического поля на подобные процессы до сих пор практически не изучалось. В настоящей работе исследуется влияние электростатического поля на параметры процесса гетерогенного горения с конденсированными продуктами химической реакции на примере СВС феррита марганца (MnFe_2O_4).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез феррита марганца проводился по следующей схеме:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 02-03-81014-Бел2002а) и Фонда Президента РФ (МД-216.2003.03).



В качестве горючего использовался порошок железа марки Р-10, а основным окислителем служил кислород, выделяющийся при разложении перхлората натрия, содержание которого в исходной смеси задается параметром x . Продуктом разложения перхлората, кроме кислорода, является также хлорид натрия. Последний не участвует в основной реакции (1) и может оставаться в продуктах синтеза в виде примеси, которая легко вымывается при последующей обработке.

Порошки исходных компонентов (квалификации «ч» и «ч.д.а») в заданном количестве смешивались в планетарной мельнице Laborette 5 фирмы FRITZSCH (ФРГ) в течение 40 мин с применением стальных размалывающих шаров и стаканов. После смешения шихты синтез образцов (насыпной плотности) массой ≈ 12 г проводился в кварцевых лодочках размером $20 \times 15 \times 15$ мм. Горение инициировалось спичкой. Измерение максимальной температуры и скорости горения осуществлялось термопарным методом. В работе использовались хромель-алюмелевые «уголковые» проволочные термопары диаметром 0.2 мм. Скорость горения измерялась по сигналу от двух термопар, установленных на базовом расстоянии. Термопары вводились в образец сверху непосредственно перед синтезом на глубину ≈ 5 мм. Сигнал термопар записывался с помощью двухкоординатного потенциометра Endim 622.01.

Для проведения эксперимента в постоянном электрическом поле использовался bipolarный регулируемый источник питания с максимальным напряжением до 11 кВ. Образец помещался между двумя медными пластинами (без непосредственного контакта с ними) размером 150×150 мм, к которым подключался источник питания. К образцам в процессе синтеза прикладывалось постоянное электрическое поле E как положительной (в сторону направления распространения фронта волны горения), так и отрицательной полярности (положительный электрод прикладывался в сторону, противоположную направлению распространения фронта). Максимальная напряженность поля достигала 220 кВ/м с точностью установки ± 1 %. Схема экспериментальной установки подробно описана в работе

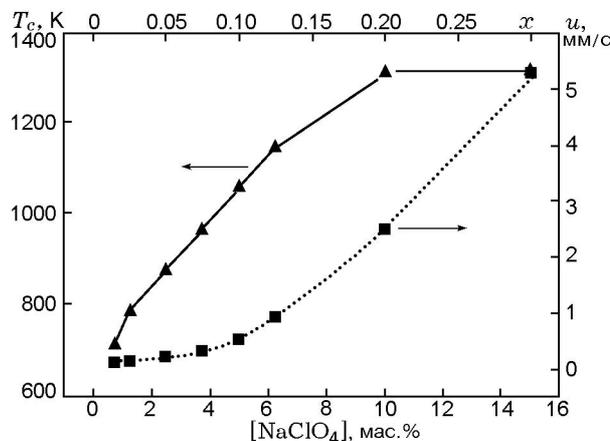


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры и скорости горения от содержания NaClO_4

[12]. Термические исследования поведения исходной шихты проводились с помощью термoанализатора TAG24S24 в режиме программируемого нагрева со скоростью 10 К/мин. Состав синтезированных образцов определялся по данным рентгенофазового анализа с помощью компьютеризированной установки на основе дифрактометра ДРОН-3М.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для корректного проведения эксперимента в электрическом поле были выполнены предварительные эксперименты, позволившие подобрать наиболее подходящий состав исходной шихты. На рис. 1 приведены зависимости скорости u и максимальной температуры горения T_c от содержания NaClO_4 в исходной смеси. Видно, что максимальная температура горения сначала увеличивается с ростом массовой доли перхлората в шихте, а затем выходит на постоянное значение, при котором достигается наиболее полное и быстрое взаимодействие твердого окислителя и порошка железа.

На кривой $T_c(x)$ имеется линейный участок. Его появление связано, по-видимому, с тем, что при содержании твердого окислителя, соответствующего этому участку, реакционный кислород, образовавшийся в результате разложения NaClO_4 , поступает в зону реакции без существенных затруднений. При низких концентрациях NaClO_4 скорость горения растет незначительно, однако при $x > 0.12$ наблюдается резкий рост скорости горения смеси (от 0.7 до 5.2 мм/с) из-за интенсификации окис-

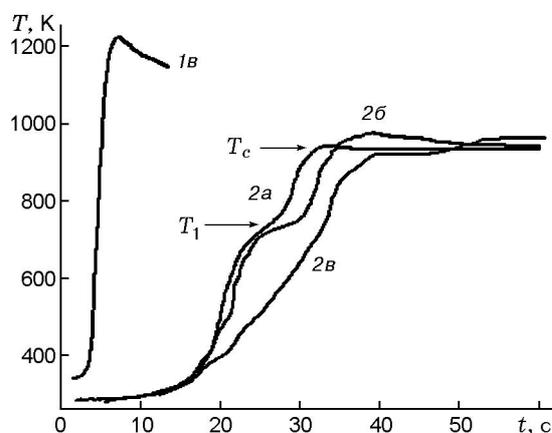


Рис. 2. Профили температуры горения СВС-систем:

массовое содержание NaClO_4 , %: 1 — 6.0, 2 — 2.5; напряженность приложенного электрического поля, кВ/м: а — 0, б — +63, в — -63

лительного процесса, вызванной значительным увеличением доли кислорода, участвующего в реакции.

В итоге наиболее подходящей для экспериментов в электрическом поле признана система



При массовом содержании $[\text{NaClO}_4] < 6\%$ продукты горения характеризуются невысокой степенью превращения (по данным рентгенофазового анализа в продуктах синтеза присутствуют исходные и промежуточные оксиды) из-за низких температур горения, что препятствует хорошей воспроизводимости экспериментов. В продуктах горения системы (2) остается и меньше посторонней примеси (NaCl).

В выбранной системе выход ферритовой фазы составляет $\approx 100\%$. Параметр решетки a , рассчитанный по данным рентгенофазового анализа, равен 0.8512 нм , что хорошо согласуется с известными данными [13]. В результате воздействия постоянного электрического поля параметр a существенно не меняется.

В ходе предварительных экспериментов установлено, что СВС MnFe_2O_4 характеризуется химической стадийностью. Это хорошо видно из рис. 2, на котором показаны профили температуры горения рабочей системы (кривая 1, в) и системы, содержащей 2.5 мас. % перхлората ($x = 0.5$) (кривая 2, а). Во второй системе за счет небольшой скорости горения различимы две стадии процесса с характерной проме-

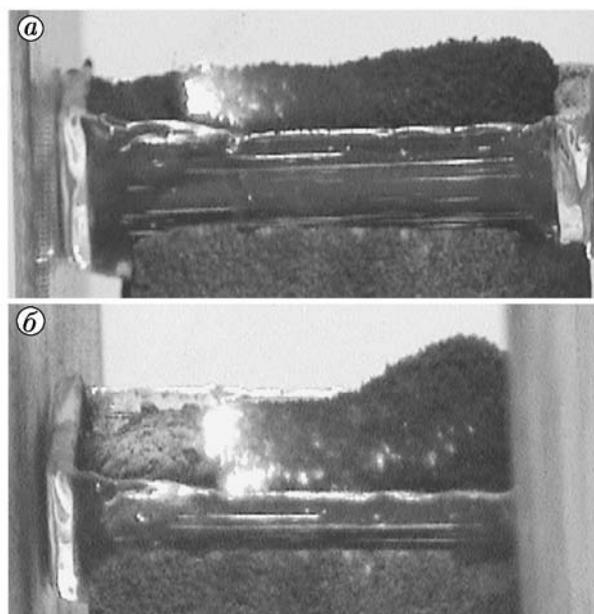


Рис. 3. Фотографии процесса СВС MnFe_2O_4 при $E = 0$ (а) и $E = -220 \text{ кВ/м}$ (б) через 22.3 с после инициирования горения в системе (2) (фронт распространялся справа налево, в сторону отрицательного электрода)

жуточной температурой $T_1 \approx 750 \text{ К}$.

Приложение электрического поля изменяет ход процесса-СВС. На рис. 3 представлены фотографии исследуемой системы (2), горящей в отсутствие электрического поля и при его приложении. Хорошо заметны значительное увеличение объема продукта, получающегося при горении в электрическом поле, и изменение его формы в сторону одного из электродов.

На рис. 4 показано изменение основных параметров горения системы (2) в зависимости от напряженности электрического поля, приложенного в ходе синтеза. При положительных значениях электрического поля наблюдается некоторая корреляция скорости и максимальной температуры горения. На зависимости $(u(E))$ имеется плато в области $E = -20 \div -150 \text{ кВ/м}$, в более сильных полях скорость горения снижается. На зависимости максимальной температуры горения от напряженности электрического поля четко выражены два максимума при $E \approx 110$ и -190 кВ/м .

ОБСУЖДЕНИЕ

Известен ряд работ, в которых исследо-

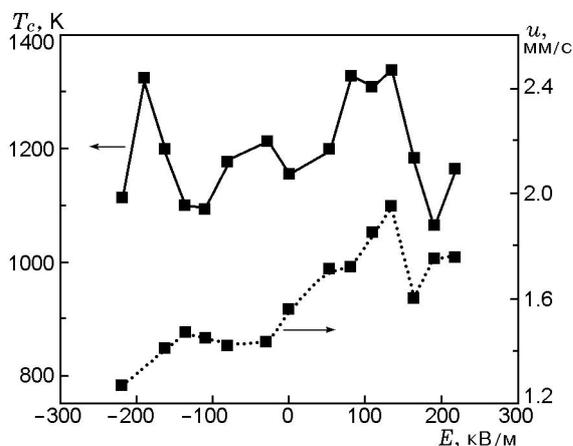


Рис. 4. Влияние электростатического поля на максимальную температуру и скорость горения системы (2)

важилось влияние электрического поля на различные химические процессы. Так, в работе [14] установлено, что приложение электростатического поля ($E = 100$ кВ/м) существенно увеличивает скорость и степень восстановления некоторых оксидов металлов твердым углеродом (CuO — в 3.8 раза, NiO — почти в 2 раза). Причем при изучении восстановления Fe_2O_3 обнаружено, что на зависимости скорости металлизации от температуры под действием поля появляется еще один максимум, в дополнение к уже известному, скорость процесса в этом случае выше обычной в 2 раза. В работе [15] показано, что скорость термолитиза KMnO_4 плавно зависит от напряженности приложенного поля, минимум достигается при $E = 310$ кВ/м. Известно, что поле способно влиять на скорость и другие параметры горения гетерогенных конденсированных систем. Так, в [16] сообщается, что скорость горения смеси перхлората аммония и полиуретанового каучука в режиме самораспространения волны достигала минимального значения при $E = 125$ кВ/м, а при $E > 250$ кВ/м даже превосходила свое начальное значение. При этом установлено, что основное влияние поля на скорость горения оказывает кинетика химической реакции, действие остальных факторов незначительно. Существенное изменение температуры в зоне реакции и других параметров волны горения зафиксировано лишь в переходном процессе (в течение 1 с после включения приложенного поля).

Итак, как видно из анализа работ, элект-

рическое поле способно влиять на химические процессы (включая горение), причем проявляется это в изменении кинетических режимов и стадийности процессов.

В работе [9] теоретически показано, что в СВС в постоянном электрическом поле (среда состоит из не взаимодействующих диффузионных пар) скорость горения падает с ростом напряженности поля, а зависимость температуры от напряженности носит пороговый характер, т. е. до определенного значения E максимальная температура не изменяется, а при дальнейшем увеличении снижается. Уменьшение скорости горения при допороговых значениях поля обусловлено снижением скорости диффузии в отрицательно ориентированных диффузионных парах, а при послепороговых — также уменьшением максимальной температуры горения. В работе [10] было учтено взаимодействие диффузионных пар и показано, что увеличение постоянного электрического поля приводит к возрастанию скорости горения, при этом температура горения может оставаться постоянной.

Электрические поля различной напряженности по-разному влияют на отдельные химические стадии СВС MnFe_2O_4 . Согласно данным термогравиметрического анализа и данным [17] плавление и разложение NaClO_4 начинается при $T \approx 750$ К. Плато на профиле температуры горения системы, содержащей 2.5 мас. % NaClO_4 (см. рис. 2), соответствует эндотермическому эффекту, вызванному плавлением твердого окислителя. Из рис. 2 видно, что при приложении отрицательного поля к горящей системе температурное плато при $T = T_1$ явно не наблюдается (кривая 2в). Это свидетельствует о растянутости во времени процесса разложения и снижении общей скорости СВС. Положительное электрическое поле той же напряженности ($E = 63$ кВ/м) не влияет на эту стадию: до температуры T_1 профили положительного (кривая 2б) и «нулевого» (кривая 2а) поля совпадают, однако после прохождения «ступеньки» процесс горения заметно замедляется. Можно предположить, что в механизме влияния электрического поля на процессы СВС состояние твердого окислителя играет довольно существенную роль. Так, в работе [18] зафиксирован значительный отрицательный сигнал ЭДС горения (≈ 0.9 В) при взаимодействии железа с перхлоратом натрия в режиме гетерогенного горения. Это объяснялось высоким

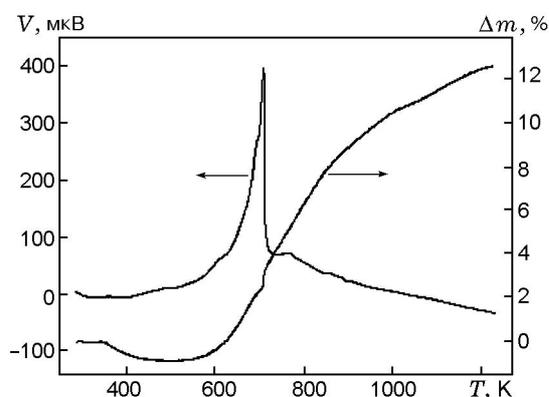


Рис. 5. Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического экспериментов для системы (2)

уровнем ионизации в ходе разложения NaClO_4 , так как валентность Cl в этом случае меняется от Cl^{7+} в NaClO_4 до Cl^- в NaCl , при этом большой отрицательный сигнал генерируется переносом электронов от Fe (который окисляется до Fe^{3+}) к Cl^{7+} .

Для более детального рассмотрения процессов в волне горения были проведены модельные термогравиметрические и дифференциально-термические эксперименты при нагреве системы (2) непосредственно в термоанализаторе (рис. 5). При нагреве образца до ≈ 695 К наблюдается интенсивный процесс окисления железа кислородом воздуха, характеризующийся большим экзотермическим эффектом и приростом массы исходной шихты. Затем имеет место частичное плавление и разложение перхлората натрия. Это соответствует довольно резкому экзотермическому пику при температуре 695 К, который вызван началом окисления порошка железа кислородом, высвободившимся в результате разложения NaClO_4 . При этом масса образца продолжает увеличиваться. Как видно, разложение перхлората в смеси происходит раньше, чем разложение индивидуального вещества. Это можно объяснить локальным разогревом частиц NaClO_4 за счет тепла, выделяющегося при окислении порошка железа. По-видимому, именно здесь возможны электрокинетические эффекты, связанные с ускорением или торможением движения сильно поляризуемых частиц порошка в электрическом поле, которые и обуславливают наблюдаемые изменения параметров горения. В то же время нельзя исключать и эффекты прямого воздей-

ствия электрического поля на диффузионные процессы с участием заряженных частиц, существующих в процессах СВС [7, 12].

ВЫВОДЫ

1. Определена наиболее подходящая система СВС (6 мас. % NaClO_4) для синтеза MnFe_2O_4 в электростатическом поле.
2. Установлено, что бесконтактное приложение постоянного электрического поля влияет на параметры СВС MnFe_2O_4 в зависимости от напряженности этого поля.
3. На примере слабэкзотермической системы показано, что кинетика различных стадий СВС-процесса MnFe_2O_4 зависит от направления приложения электростатического поля по отношению к направлению распространения фронта волны гетерогенного горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maksimov Yu. M., Itin V. I., Smolyakov V. K., et al. SHS in electric and magnetic fields // Intern. J. SHS. 2001. V. 10, N 7. P. 295–331.
2. Munir Z. A. Field effects in self-propagating solid-state reactions // Z. physik. Chemie. 1998. Bd 207, N 1–2. S. 39–57.
3. Munir Z. A. The effect of external electric fields on the nature and properties of materials synthesized by self-propagation combustion // Mater. Sci. Eng. 2000. V. A287, N 2. P. 127–137.
4. Garay J. E., Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A. Enhanced growth of intermetallic phases in the Ni-Ti system by current effects // Acta Materialia. 2003. V. 51. P. 4487–4495.
5. Кидин Н. И., Филимонов И. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как способ получения композитных материалов в условиях джоулевой диссипации энергии // Механика композит. материалов. 1990. № 6. С. 1106–1112.
6. Kidin N. I., Filimonov I. A. An SHS process in an external electric field // Intern. J. SHS. 1992. V. 1, N 4. P. 513–519.
7. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Merzhanov A. G. Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis // Intern. J. SHS. 1997. V. 6, N 1. P. 1–13.
8. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Мерзханов А. Г. Нетепловое воздействие электрического поля на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 1997. Т. 352, № 6. С. 771–773.

9. **Котин И. М.** Влияние постоянного электрического поля на волну горения СВС // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 58–62.
10. **Котин И. М.** Влияние постоянного электрического поля на волну горения СВС. Модель среды из взаимодействующих диффузионных пар // Инж.-физ. журн. 1997. Т. 70, № 5. С. 790–794.
11. **Komarov A. V., Morozov Yu. G., Avakyan P. B., et al.** Influence of a dc magnetic field on structuration and parameters of self-propagating high-temperature synthesis of strontium hexaferrite // Intern. J. SHS. 1994. V. 3, N 3. P. 207–212.
12. **Kuznetsov M. V., Busurin S. M., Morozov Y. G., Parkin I. P.** Heterogeneous combustion in electrical and magnetic fields: modification of combustion parameters and products // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. N 5. P. 2291–2296.
13. **Технология** производства материалов магнетроники / Л. М. Летюк, А. М. Балбашов, Д. Г. Крутогин и др. М.: Металлургия, 1994.
14. **Вишкарева М. А., Левина В. В., Рыжонков Д. И. и др.** Углеродотермическое восстановление оксидов металлов при воздействии бесконтактного электрического поля // Изв. вузов. Черная металлургия. 1996. № 9. С. 1–3.
15. **Зингель Е. М.** Влияние электрического поля на скорость термолиза KMnO_4 // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 3. С. 766–768.
16. **Баранов А. А., Булдаков В. Ф., Шелухин Г. Г.** Влияние электрического поля на скорость горения гетерогенных конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 689–692.
17. **Свойства неорганических соединений** / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова и др. М.: Химия, 1983.
18. **Nersesyan M. D., Ritchie J. T., Filimonov I. A., et al.** Electric fields produced by high-temperature metal oxidation // J. Electrochem. Soc. 2002. N 149. P. J11–J17.

Поступила в редакцию 31/V 2004 г.