

ВЛИЯНИЕ МАССОВОЙ СИЛЫ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ Ni — Al

В. И. Юхвид, В. Н. Санин, С. Л. Силяков, Т. И. Игнатъева

Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черногловка

Экспериментально изучено влияние перегрузки (в диапазоне от 1 до 1000*g*) на закономерности горения системы Ni — Al. Показано сильное влияние массовой силы на скорость горения смеси, а также на уплотнение, химический и фазовый составы продуктов горения. Предложен механизм, описывающий влияние перегрузки на скорость горения и уплотнения системы.

В связи с исследованиями, проведенными в условиях микрогравитации, в последнее время усиливается интерес к гравитационно чувствительным процессам, протекающим не только при низких, но и при высоких перегрузках. Одним из таких процессов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1].

В данной работе исследовано влияние перегрузки (в диапазоне $1 \leq a/g \leq 1000g$, где a — центробежное ускорение, g — ускорение свободного падения) на СВС алюминидов на примере безгазового горения порошкообразных смесей никеля и алюминия. Влияние перегрузки на горение элементарных СВС-смесей описывается впервые. Ранее в таких условиях были изучены горение железоалюминиевого термита [2] и некоторые металлотермические СВС-процессы [3–5].

Методика и результаты экспериментов. Эксперименты проведены на центробежной установке [3, 4]. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Смеси сжигали при атмосферном давлении в кварцевых стаканчиках диаметром $d = 14$ мм с толщиной стенок 1 мм.

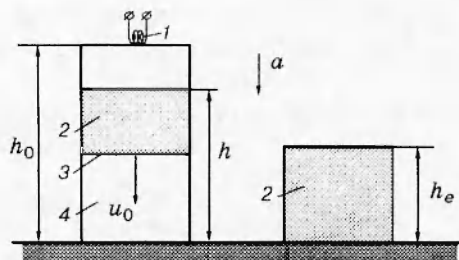


Рис. 1. Схема проведения эксперимента:

1 — поджигающая спираль, 2 — продукты горения, 3 — фронт горения, 4 — исходная смесь; h_0 , h , h_e — исходная, текущая и конечная высоты образца

Высота слоя смеси в стаканчике составляла $h_0 = 5 \div 6$ см, а масса смеси $m_0 = 15 \div 16$ г. В экспериментах регистрировали время горения (t_c), конечные высоту (h_e) и массу (m_e) образца, а также определяли химический состав продуктов синтеза. Время горения измеряли с помощью фотодиодов и осциллографического комплекса К-121.

По измеренным характеристикам рассчитывали среднюю скорость горения $u = h_0/t_c$, потерю массы при горении

$$\eta_s = [(m_0 - m_e)/m_0] \cdot 100 \%,$$

плотность $\rho_e = m_e/V_e$ и пористость $\Pi = 1 - \rho_e/\rho_w$ сгоревшего образца (здесь V_e — объем сгоревшего образца, ρ_w — пикнометрическая плотность продуктов горения).

Для определения содержания основных компонентов (Ni и Al) использовали комплексометрическое титрование, спектрофотометрический и гравиметрический методы, а также метод восстановительного плавления. Точность измерений массовой концентрации этими методами составляет $\pm 0,9\%$ для никеля и $\pm 0,6\%$ для алюминия. В экспериментах использовали алюминий марки АСД-1 с массовым содержанием Al 98,3% и никель марки ПНЭ-1 с содержанием Ni 99,8%.

Результаты экспериментов представлены на рис. 2–5 и в табл. 1, 2. Каждая эксперимен-

Таблица 1

Место в образце	Химический состав, %	
	Ni	Al
Верхняя часть	67,2	31,1
Средняя часть	67,0	31,2
Нижняя часть	67,3	31,5

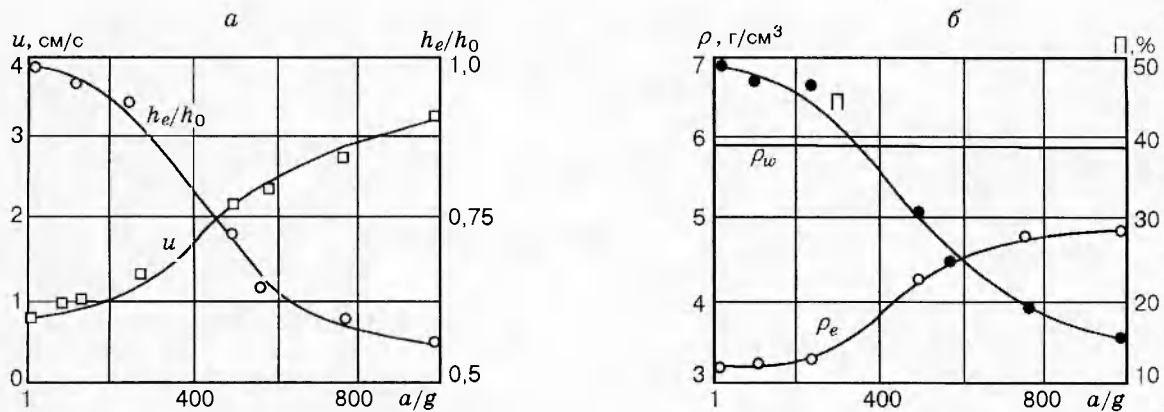


Рис. 2. Влияние перегрузки на среднюю скорость горения и относительную высоту (а); пористость, плотность образца после горения и пикнометрическая плотность NiAl (б) (исходная смесь Ni : Al = 0,685 : 0,315)

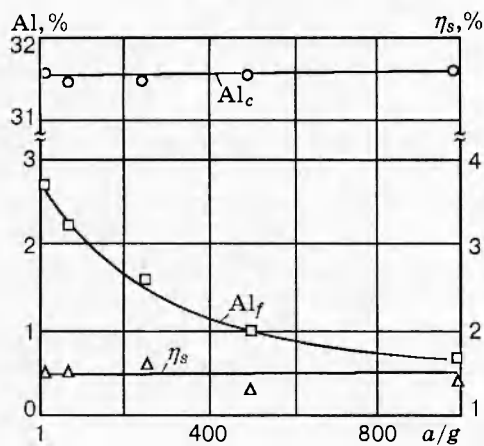


Рис. 3. Влияние перегрузки на содержание общего (Al_c) и свободного (Al_f) алюминия в алюминиде никеля и на потерю массы (исходная смесь Ni : Al = 0,685 : 0,315)

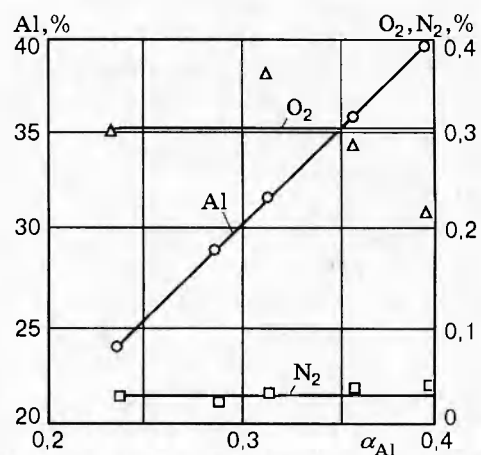


Рис. 4. Влияние массовой доли алюминия в исходной смеси на содержание алюминия, кислорода и азота в алюминиде никеля ($a = 1000g$)

тальная точка определена как среднеарифметическое двух-трех измерений.

В первой серии экспериментов исследования проводили со смесью Ni : Al = 0,685 : 0,315 при $\rho_0 = 3,1 \div 3,2$ г/см³ и $h_0 = 5$ см. Из рис. 2 видно, что с ростом перегрузки скорость горения и плотность конечного образца возрастают, а относительные высота и пористость падают. Перегрузка влияет на содержание свободного алюминия Al_f , характеризующего недогорание смеси (см. рис. 3). В исследуемом интервале оно уменьшается с ростом перегрузки в четыре раза. Следует отметить, что при ис-

пользовании каскада фотодиодов скорости горения в верхней и нижней частях таблетки практически совпадают, что свидетельствует о стационарном режиме горения. Во всех экспериментах потеря массы практически отсутствует ($\eta_s \leq 1,5\%$), а содержание Ni и Al в продуктах горения совпадает с исходным составом (см. рис. 3). В табл. 1 показан химический состав верхней, средней и нижней частей образца, полученного при $a = 1000g$ (суммарное количество примесей (кислород, азот, кремний, железо) не превышает 1%). Видно, что перераспределение элементов по высоте образ-

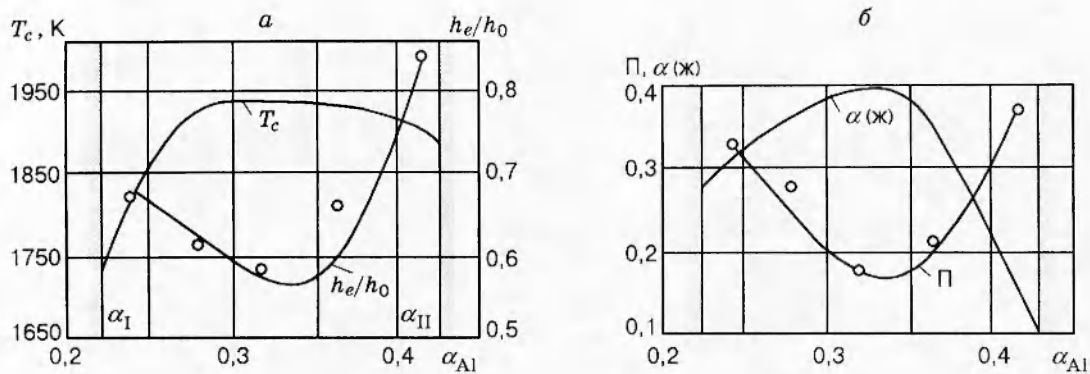


Рис. 5. Влияние массовой доли алюминия в исходной смеси на пористость (б) и относительную высоту таблетки (а) после синтеза, на расчетную температуру горения (а) и долю жидкой фазы (б) в продуктах горения (α_I и α_{II} — пределы горения)

ца под действием перегрузки не происходит. Визуальное изучение шлифов образцов после синтеза и их осмотр под большим увеличением в микроскопе свидетельствуют о том, что их пористость под действием перегрузки сильно уменьшается. По данным рентгенофазового анализа во всем изученном интервале перегрузок образцы содержат $NiAl$ (основная фаза) и Ni_2Al_3 (примесь).

Во второй серии экспериментов изучено влияние массовой доли Al в шихте (α_{Al}) на химический состав и характеристики продуктов горения при $a = 1000g$, $\rho_0 = 3,0 \div 3,1 \text{ г/см}^3$, $h_0 = 5 \div 6 \text{ см}$ (см. рис. 4, 5). Вариация α_{Al} в исходной смеси позволяет получать алюминиды никеля с содержанием алюминия от 24 до 40%. Содержание кислорода в них составляет $0,2 \div 0,4\%$ и азота $0,01 \div 0,04\%$. При $\alpha_{Al} < 0,24\%$ и $\alpha_{Al} > 4,0\%$ исходная смесь теряет способность к горению (после воспламене-

ния горение затухает). С ростом α_{Al} значения h_e/h_0 и Π проходят через минимум.

Следует отметить, что максимальная средняя плотность образцов, полученных при $a = 1000g$, меньше пикнометрической плотности продуктов синтеза (см. табл. 2).

Обсуждение результатов. Из анализа закономерностей СВС в системе $Ni - Al$ следует, что с ростом перегрузки от 1 до 1000g скорость горения возрастает в четыре раза, уплотнение продуктов синтеза достигает 60%, а содержание несвязанного алюминия уменьшается от 2,8 до 0,7%. Наиболее сильно уплотнению подвержены составы с содержанием алюминия $30 \div 35\%$.

Очевидно, что неспособные к уплотнению исходные образцы под действием центробежной силы приобретают способность к уплотнению в волне горения за счет образования

Таблица 2

α_{Al} , %	T_c , К	$\alpha(ж)$	ρ_w , г/см ³	ρ_e , г/см ³	Фазовый состав продуктов при $T - T_c$
24	1829	0,31	6,5	4,3	$NiAl_s(ж)$
28	1911	0,33	6,2	4,5	»
31,5	1911	0,40	5,9	4,9	»
36	1911	0,23	5,4	4,3	$AlNi_s(ж)$
40,8	1867	0,14	4,8	3,1	$NiAl_s(ж)$

Примечание. T_c — температура горения.

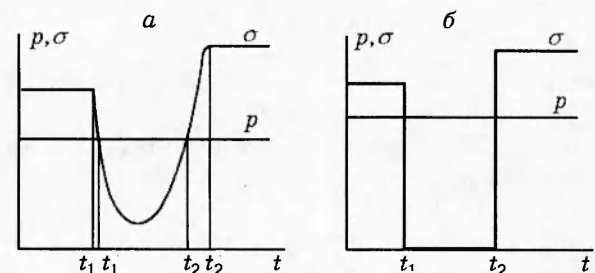


Рис. 6. Качественная динамика центробежного давления и прочности образца при горении в произвольном сечении образца:

а — при наличии порога деформации, б — при его отсутствии

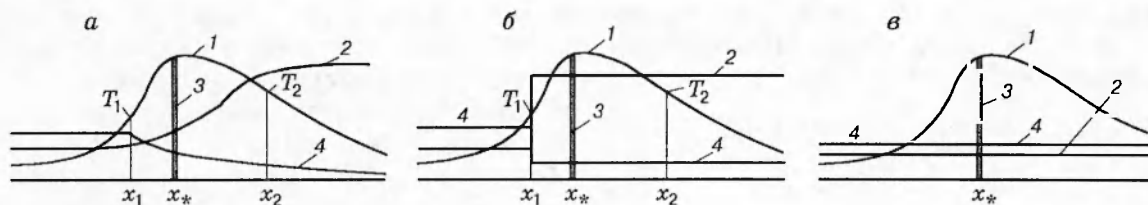


Рис. 7. Качественная динамика температуры, скорости и плотности образца в волне горения: а — общий случай, б — «быстрое» прессование, в — отсутствие прессования; 1 — температура, 2 — плотность, 3 — зона химического превращения, 4 — линейная скорость стационарного горения

высокотемпературных жидких фаз. Согласно термодинамическим расчетам (см. рис. 5, а и табл. 2) в жидкофазном состоянии могут находиться не только исходные компоненты (температуры плавления Ni и Al соответственно 1726 и 933 К), но и часть (α (ж)) конечных продуктов горения.

Рассмотрим условия уплотнения системы в процессе горения и его влияние на скорость горения. Качественно динамика прочности образца и центробежного давления при прохождении волны горения в произвольном сечении изображена на рис. 6. Здесь $p = \rho_0 a H$, где p — центробежное давление, H — высота сгоревшего слоя; σ — предел прочности образца на сжатие; t_1, t_2 — время появления и исчезновения жидкой фазы ($t_l = t_2 - t_1$ — время существования жидкой фазы), $t_a = t'_2 - t'_1$ — время, в течение которого возможно прессование. Тогда условие уплотнения среды можно записать в виде

$$p > \sigma, \tag{1}$$

$$t_p < t_a, \tag{2}$$

где $t_p = 4\mu/3p$ — характерное время, необходимое для уплотнения [6], μ — вязкость двухфазной среды. Если условия (1) и (2) не выполняются, то плотность среды при горении не меняется и равна начальной: $\rho_0 = \rho_e$. Исходя из этих представлений уплотнение образца под действием перегрузки возможно от $\rho_0 = m_0/Sh_0$ до $\rho_e = m_e/Sh_e$ в высокотемпературной части волны горения ($x_1 \leq x \leq x_2, T_1 \leq T \leq T_2$), в которой существуют жидкие фазы (рис. 7, а). Здесь x_1 и T_1 — координата и температура плавления тугоплавкого компонента, x_2 и T_2 — координата и температура завершения кристаллизации жидкой фазы, S — площадь сечения образца. Плотность образца (ρ_*) в реакционной зоне в общем случае рассчитывается из уравнения прессования совместно с

уравнениями, описывающими горение, причем $\rho_0 \leq \rho_* \leq \rho_e$, а $\rho_e \leq \rho_w$. Однако в общей задаче о горении с уплотнением можно выделить режим «быстрого» прессования (рис. 7, б), когда прессование происходит перед фронтом горения при выполнении условия

$$K = t_p/t_b = 4\mu u_*^2/3\rho_0 H a \chi_* < 1 \tag{3}$$

и плотность достигает максимального значения до начала химической реакции ($x < x_1$):

$$\rho = \rho_* = \rho_e = m_e/Sh_e, \tag{4}$$

где $t_b = \chi_*/u_*^2$ — время пребывания двухфазной среды в волне горения, χ_* — коэффициент температуропроводности в волне горения, u_* — скорость распространения фронта горения. Из (3) следует, что при прочих равных условиях переход к режиму «быстрого» прессования можно осуществить за счет увеличения параметра a/g .

Если в волне горения происходит изменение плотности (длины) образца, то в условиях стационарного горения постоянной величиной является массовая скорость горения, а линейная скорость перемещения точек температурного профиля неодинакова. Поскольку времена движения всех точек температурного профиля по образцу одинаковы ($t = t_c$), а расстояния (h), которые пробегают точки волны горения за это время, различны, можно определить линейные скорости перемещения для них следующим образом:

$$u = u_0 = h_0/t_c, \quad x \leq x_1, \tag{5а}$$

$$u = u_e = h_e/t_c, \quad x \geq x_2, \tag{5б}$$

$$u(x) = u_0 \rho_0/\rho(x) = h(x)/t_c, \quad x_1 < x < x_2, \tag{5в}$$

где $u_e \leq u_x \leq u_0$, поскольку $\rho_0 \leq \rho(x) \leq \rho_e$. Из соотношения (5в) для фронта горения ($x = x_*$) получаем

$$u = u_* = u_0 \rho_0/\rho_* = h_*/t_c. \tag{5г}$$

Для режима горения с «быстрым» прессованием $\rho_* = \rho_e$, $h_* = h_e$, $u_* = u_e/t_c$. Поэтому (5г) можно представить в виде

$$u_0 = u_* \rho_e / \rho_0 = u_* h_0 / h_e = u_* + u_p \quad (6a)$$

или

$$u_* = u_0 - u_p, \quad (6b)$$

где $u_p = \Delta h / t_c$ — средняя линейная скорость прессования, $\Delta h = h_0 - h_e$.

Следует отметить, что средняя скорость горения в эксперименте, определяемая как $u = h_0 / t_c$, тождественно совпадает со скоростью перемещения точек волны горения по исходному непрессованному образцу u_0 (для $x \leq x_1$). Кроме того, скорость перемещения фронта горения (истинная скорость горения u_* в (6а)) меньше u_0 на величину скорости прессования.

Сопоставим результаты проведенного анализа и экспериментальные данные на примере системы $Ni + Al \rightarrow NiAl$. Очевидно, что условия (1) и (2) для системы $Ni + Al$ выполняются, причем исходя из вида зависимостей параметров h_e/h_0 , Π и ρ_e от a/g (слабое изменение характеристик в интервале $a = 1 \div 250g$, см. рис. 2) имеется порог деформации. Сильный рост ρ_e при $a > 250g$ свидетельствует в пользу общего случая прессования (см. рис. 7, а), когда прессование начинается в исходных компонентах и завершается в продуктах синтеза в условиях дефицита времени, необходимого для полного устранения пористости ($t_p < t_a$).

Из оценки критерия прессования (3) следует, что такой режим возможен при достаточно высоком значении вязкости ($\mu = 10^2 \div 10^3$ Па·с), когда в зоне прессования одновременно присутствуют твердая и жидкая фазы [7]. Уплотнение среды в реакционной зоне способствует более полному химическому превращению.

Согласно (6а), (6б) максимально возможное увеличение u_0 за счет уплотнения среды составляет $u_{0,max}/u_{0,min} = \rho_w/\rho_0 \simeq 2$.

В эксперименте это отношение составляет 4. Следовательно, прессование не единственный источник увеличения скорости горения. Таким дополнительным источником

может быть принудительная фильтрация расплава в поры исходного вещества [3], а также более полное химическое превращение за счет уплотнения среды во фронте горения.

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за обсуждение работы и полезные замечания.

Работа выполнена в рамках программы сотрудничества РКА — NASA и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32629).

ЛИТЕРАТУРА

1. Merzanov A. G. Combustion and structure formation in SHS processes under microgravity conditions // Proc. 3rd Intern. Microgravity Combustion Workshop. Cleveland, Ohio, 1995. P. 159–164.
2. Серков Б. Б., Максимов Э. И., Мержанов А. Г. Горение конденсированных систем в поле массовых сил // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 4. С. 600–606.
3. Каратасков С. А., Юхвид В. И., Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 6. С. 41–43.
4. Merzhanov A. G., Yukhvid V. I. The self-propagating high temperature synthesis in the field of centrifugal forces // Proc. 1st US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis. Tokyo, Japan. 1990. P. 1–22.
5. Yukhvid V. I., Kachin A. R., Zakharov G. V. Centrifugal SHS surfacing of the refractory inorganic materials // Intern. J. Self-Propagating High-Temp. 1994. V. 3, N 4. P. 321–332.
6. Стельмах Л. С., Столин А. М. Математическое моделирование СВС-экструзии // Инж.-физ. журн. 1993. Т. 65, № 1. С. 90–94.
7. Щербаков В. А., Грядун А. П., Штенберг А. С. Макрокинетика СВС-компактирования // Инж.-физ. журн. 1992. Т. 63, № 2. С. 583–592.

Поступила в редакцию 17/IX 1996 г.