

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ
СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.
I. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ**

Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин

(Томск)

Основные закономерности безгазового горения, обусловленные реакцией в конденсированной фазе, изучаются на так называемых безгазовых составах: смесях металлов с окислами, бором, углеродом, другими металлами и т. д. [1—7]. Безгазовое горение таких составов имеет ряд очень интересных особенностей по сравнению с горением ВВ и смесевых топлив [4]. Их исследование представляет значительный интерес в связи с проблемой самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, при котором получают важные в практическом отношении продукты: карбиды, бориды, силициды, интерметаллиды.

Ранее были установлены некоторые закономерности безгазового горения смесей порошков разнородных металлов [5, 6]. Оказалось, что реакция горения протекает адиабатно в конденсированной фазе и соответствует условиям безгазового горения. Скорость и режим горения сильно зависят от пористости брикетов и дисперсности порошков. Изучение продуктов горения показало, что в зависимости от условий горения получаются однофазные или многофазные сплавы [8].

В настоящей работе продолжены эти исследования; подробно изучены основные закономерности безгазового горения смесей порошков алюминия с никелем или кобальтом и рассмотрен возможный механизм горения таких систем.

Материал и методика исследования

Для исследования использовались смеси порошков алюминия (АСД-1 и АСД-4) с никелем (ПНК-1 мелкозернистый; ПНК-2 мелкозернистый; ПНК-2 крупнозернистый с размером частиц 41—73 мкм) или кобальтом (ПК-1 с размером частиц ~45 мкм), из которых прессовались цилиндрические образцы диаметром 1 и высотой 1,6—1,9 см с различной пористостью (от 15 до 50%). Пористость определялась по формуле

$$\eta = \frac{\rho_k - \rho_n}{\rho_k} \cdot 100\%,$$

где ρ_k , ρ_n — плотность компактного материала и прессовки соответственно.

Использовались следующие смеси: состав I—Ni+31,5% Al (по весу) — стехиометрия соединения NiAl, термичность смеси 328 кал/г;

состав $\text{Ti-Co}+35,1\% \text{Al}$ (по весу) — стехиометрия соединения CoAl , термичность смеси 307 кал/г [9].

Горение образцов происходило в бомбе постоянного давления в инертной атмосфере. Для поджигания использовались цилиндрические таблетки ($d=1$ см, $h=0,2-0,3$ см) из смеси титана и бора, соответствующие составу TiB_2 . Воспламенение непосредственно с помощью электроспирали приводило к формированию V-образного профиля зоны горения, который распространялся в таком виде вдоль образца. Скорость горения измерялась методом фоторегистрации.

Температура горения определялась с помощью инертных меток (NiAl , $T_{\text{пл}}=1638^\circ\text{C}$; CaSiO_3 , $T_{\text{пл}}=1540^\circ\text{C}$; CaSO_4 , $T_{\text{пл}}=1450^\circ\text{C}$; CaF_2 , $T_{\text{пл}}=1392^\circ\text{C}$; Ni_3Al , $T_{\text{пл}}=1380^\circ\text{C}$) и термопары ВР 5/20 диаметром 100 мкм. Показания термопары регистрировались осциллографом Н-107.

Опыты по разбавлению конечным продуктом проводились на образцах с пористостью 40%, при этом смесь разбавлялась растертым в фарфоровой ступке продуктом, полученным после сгорания. Кинетика гетерогенного взаимодействия никеля с расплавом алюминия изучалась методом равнодоступной поверхности [10—11] в установке [12]. Фазовый состав, структура и распределение концентрации в продуктах горения исследовались методами рентгеноструктурного фазового (УРС-60), микрорентгеноспектрального (ЖХА-3А) и металлографического анализов.

Закономерности безгазового горения смесей порошков разнородных металлов

При горении смеси порошков алюминия с никелем или кобальтом наблюдается ярко светящаяся зона, которая перемещается по образцу от места воспламенения. Измерения показали, что максимальная температура горения состава I ($\eta=40\%$) больше температуры плавления никеля (1450°C), но меньше температуры плавления конечного продукта — фазы NiAl (1638°C). Более точно эта температура была определена с помощью метки из CaSiO_3 ($T_{\text{пл}}=1540^\circ\text{C}$), края которой после прохождения фронта горения оплавившись, а середина осталась практически неизменной. Поэтому за температуру горения взяли 1580°C . Измерения с помощью термопары дали величину $1550-1600^\circ\text{C}$, хорошо совпадающую со значением, определенным по меткам. Расчетная адиабатическая температура стехиометрической реакции никеля с алюминием ($Q=28,2$ ккал/моль [9]) равна 1650°C , что находится в соответствии с $T_{\text{г}}^{\text{ад}}=1639^\circ\text{C}$ [13].

Расчетная адиабатическая температура горения для состава II равна 1540°C . Измеренная с помощью термопары максимальная температура горения составила $1450-1490^\circ\text{C}$, что ниже точек плавления конечного продукта CoAl (1628°C) и тугоплавкого реагента — кобальта (1490°C).

При горении смеси порошков никеля и алюминия оба реагента в зоне реакции находятся в расплавленном состоянии, а образующийся продукт — в твердом. Для состава II в зоне реакции только алюминий находится в жидком состоянии, а второй реагент (кобальт) и конечный продукт — в твердом.

Характерными признаками безгазового горения является отсутствие зависимости скорости горения от давления инертного газа и сохранение веса образца после горения. Для смесей разнородных металлических порошков оба эти условия выполняются. Скорость горения состава не зависит от давления инертного газа в интервале $1-120$ атм [6]. Потеря веса сгоревших образцов составляет, как правило, $0,2-0,4\%$. Форма и размеры сгоревших образцов меняются слабо; наблюдается лишь увеличение ($\sim 3\%$) длины образца. Давление паров компонентов при тем-

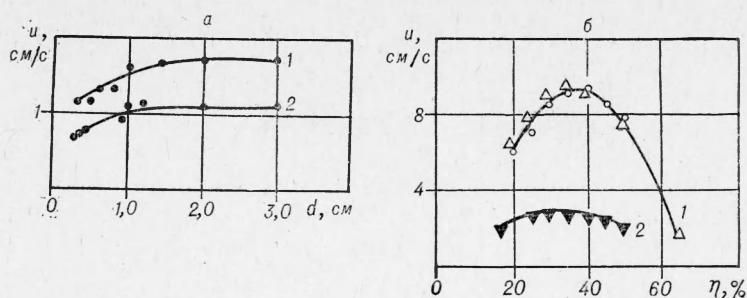


Рис. 1. Зависимость скорости горения смесей I (1) и II (2) от диаметра ($\eta=60\%$) (а) и от пористости образцов (Δ — в кварцевых оболочках, ∇ — без кварцевых оболочек) (б).

пературе горения ($1500\text{--}1600^\circ\text{C}$) низкое и компоненты в процессе горения практически не испаряются.

Ранее был обнаружен адиабатический режим горения образцов с диаметрами $0,5\text{--}2$ см, спрессованных из смеси I ($\eta=40\%$) [6]. Дальнейшее уменьшение диаметра образцов затруднительно. Поэтому зависимость скорости горения составов I и II от диаметра образцов изучалась на образцах с пористостью 60% , близкой к насыпной, заключенных в кварцевую бронировку (рис. 1, а). При диаметрах $1,5\text{--}3$ см скорость горения постоянна, что соответствует адиабатическому режиму. При диаметрах $0,3$ см для системы I и $0,27$ см — для системы II образцы не сгорают полностью (горение прекращается). Отношение $u_{\text{пр}}/u_{\text{ад}}=0,66$ для состава I ($u_{\text{пр}}=1,14$ см/с, $u_{\text{ад}}=1,73$ см/с) и $0,64$ для состава II ($u_{\text{пр}}=0,71$ см/с, $u_{\text{ад}}=1,10$ см/с), что хорошо совпадает с теоретическим значением

$$\frac{u_{\text{пр}}}{u_{\text{ад}}} = \frac{1}{\sqrt{e}} \cong 0,61.$$

Следовательно, теория пределов горения, развитая Я. Б. Зельдовичем для газов [14], применима для описания безгазового горения смесей разнородных металлических порошков.

Скорости и режим горения существенно зависят от величины начальной пористости. С уменьшением пористости скорость горения сначала увеличивается, а затем падает (рис. 1, б). Образцы состава I с $\eta < 20\%$ в обычных условиях не загораются, а брикеты состава II с пористостью 15% сгорают примерно наполовину. Кварцевая бронировка в этом случае практически не влияет на скорость горения (см. рис. 1, б, кривая 1).

При $\eta=50\text{--}40\%$ для системы I фронт горения распространяется в стационарном режиме. Дальнейшее снижение пористости приводит к пульсирующему режиму горения и росту амплитуды пульсации. При $\eta \approx 18\%$ наблюдается потухание. Для системы II слабый автоколебательный режим в интервале пористостей $50\text{--}30\%$ сменяется при $\eta=15\text{--}20\%$ пульсациями большой амплитуды, которые приводят к срыву горения.

Влияние пористости на скорость горения связано с изменением условий распространения тепла в порошкообразной смеси реагентов [15] и с влиянием пористости на кинетику реакции [16]. Так, если горение определяется растеканием одного из реагентов в пористой среде, величина и характер пористости (реакционной поверхности) существенно влияют на кинетику реакции.

По мнению К. К. Андреева [15], условия распространения тепла определяются изменениями теплопроводности порошковой смеси и ее

проницаемости для жидких или газообразных носителей тепла. Для безгазовых составов влияние таких носителей, по-видимому, не существенно, за исключением случая [17], где изучались образцы с очень большой пористостью, спрессованные из крупных порошков. Можно считать, что при горении смесей металлических порошков условия распространения тепла меняются в основном путем изменения теплопроводности порошковой смеси.

Как известно [18], в эффективный коэффициент теплопроводности дисперсных сред $\lambda_{эфф}$ вносят вклад кондукция (λ_k), конвекция ($\lambda_{конв}$) и излучение ($\lambda_{изл}$):

$$\lambda_{эфф} = \lambda_k + \lambda_{конв} + \lambda_{изл}.$$

Каждая из составляющих зависит от пористости по-разному, и разном образе зависимостей скоростей горения от начальной пористости связано, по-видимому, с различным вкладом отдельных составляющих в общую теплопроводность системы.

Конвективная составляющая влияет существенно, если градиент температуры и размеры пор велики. Поэтому при изучаемых условиях, когда размеры межчастичных пор очень малы (высокая дисперсность используемых порошков), конвекцией можно пренебречь. Теплопроводность излучением становится заметной при большой пористости и высоких температурах. С увеличением пористости $\lambda_{изл}$ растет.

В изучаемых образцах размер пор мал, кроме того, металлы обладают низкой излучательной способностью. Так, для никелевых образцов с пористостью $\eta \approx 18\%$ до 800°C излучение не играет роли в теплопередаче [18].

Таким образом, кондукция является, по-видимому, основным видом теплопередачи в спрессованных смесях порошков с очень мелкими порами [19]. При этом кондуктивная составляющая складывается из проводимости межчастичных контактов и проводимости газовых прослоек, окружающих частицы. При пористости 45—55% частицы в значительной мере теряют взаимный контакт и теплопроводность полностью определяется теплопроводностью газовых прослоек [18].

Так, для брикетов из железного порошка с $\eta = 30\%$ площадь контакта между частицами очень мала [20]. И только при $\eta < 20\%$ вклад межчастичной проводимости, по-видимому, резко возрастает, приближаясь к значению λ_k контактного материала, которое на 3—4 порядка больше коэффициента теплопроводности газа.

Приведенные выше данные позволяют объяснить наблюдаемые зависимости скорости горения от пористости. По мере уменьшения η условия передачи тепла из зоны реакции в зону прогрева улучшаются, что приводит к постепенному росту скорости горения. Однако при малых η (большие значения $\lambda_{эфф}$) передача тепла в зоне прогрева происходит быстрее, чем из зоны реакции. Характерное время тепловой релаксации становится меньше времени реакции, все тепло успевает рассеиваться в образце, не инициируя реакции в соседнем слое, и горение прекращается.

Известно, что при горении к-систем в зоне прогрева всегда сосредоточено избыточное тепло — избыток энтальпии [21], изменение которого при горении безгазовых составов так же, как и изменение пористости, является фактором, дестабилизирующим процесс горения [22]. При определенном значении этой величины происходит переход от стационарного к автоколебательному режиму горения. Если при данной пористости состав не воспламеняется, это означает, что избыток энтальпии системы в данных условиях превосходит некоторое предельное значение, при котором горение становится невозможным. Именно поэтому в работе [13] не возбуждается горение образцов системы Ni—Al. Авторы

[13] считают, что для воспламенения необходимо, чтобы адиабатическая температура горения превышала точку плавления конечного продукта. Это условие, как будет показано дальше, не характеризует возможность горения безгазовых составов.

Ранее было показано [5], что скорость горения состава I повышается с уменьшением среднего размера частиц тугоплавкого компонента. На рис. 2 представлена зависимость скорости горения от размера частиц легкоплавкого компонента (алюминия). Видно, что дисперсность алюминия существенно влияет на скорость горения, если порошок никеля мелкозернистый и практически не оказывает действия, когда порошок никеля крупнозернистый. Следовательно, кинетика процессов, протекающих при горении смесей металлических порошков в значительной степени определяется размерами частиц обоих компонентов.

Важная особенность безгазового горения — совпадение зоны сильного изменения глубины превращения с зоной химической реакции, узкой по сравнению со всей зоной горения. Для исследования зоны химической реакции, соответствующей зоне максимального превращения, разбавленные конечным продуктом образцы состава II закаливали в воде в момент, когда по ним распространялся фронт горения (на неразбавленных образцах зафиксировать зону превращения не удалось, так как они сгорали полностью в процессе закалки). Затем проводили металлографический анализ области между сгоревшей и несгоревшей частями образца (рис. 3) и методом микрорентгено-спектрального анализа определяли распределение концентраций компонентов смеси (рис. 4). Видно, что ширина области, в которой происходит переход от чистых компонентов к продукту (NiAl), составляет примерно 20 мкм, т. е. оказывается порядка среднего размера частиц.

Следовательно, основное допущение теории безгазового горения [23—25] о том, что зона химической реакции узка и соответствует зоне максимальной глубины превращения ($Le = \frac{D}{a} \ll 1$), подтверждено экспериментально. Согласно этой теории,

$$u_{ад}^2 = \sigma_n a \frac{\bar{c}}{Q(1-b)} \frac{RT_r^2}{E} k_0 e^{-\frac{E}{RT_r}},$$

где a — температуропроводность; R — газовая постоянная; k_0 — предэкспоненциальный фактор; E — энергия активации; Q — тепловой эффект реакции; \bar{c} — средняя теплоемкость смеси; b — степень разбавления; для реакции нулевого порядка $\sigma_0 = 2$, для реакции первого порядка $\sigma_1 = 1,1$, для реакции второго порядка $\sigma_2 = 0,73$. Зависимость скорости горения u от максимальной температуры, как это следует из при-

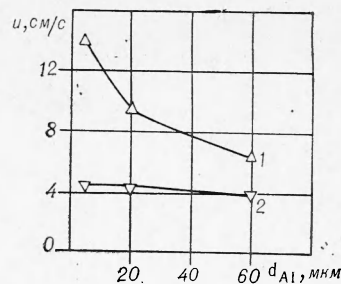


Рис. 2. Зависимость скорости горения смеси I от дисперсности алюминия. Никель ПНК-2 мелкозернистый (1) и крупнозернистый (41—73 мкм), $\eta = 40\%$ (2).

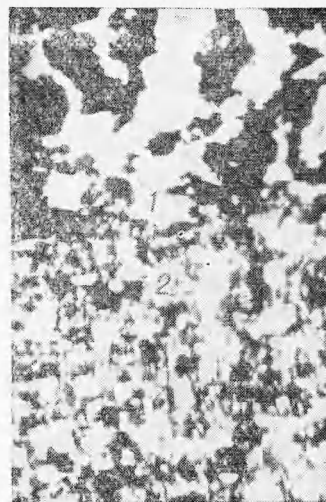


Рис. 3. Микрофотография участка зоны превращения в закаленном образце. (Ni — ПНК-2 мелкозернистый, Al — АСД-1, $b = 25\%$), $\times 150$.
1 — продукт NiAl; 2 — реагенты.

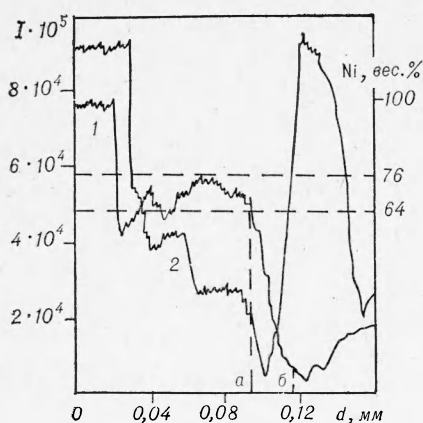


Рис. 4. Распределение интенсивности излучения никеля $\text{NiK}\alpha$ (1) и алюминия $\text{AlK}\alpha$ (2) в зоне превращения (а, б) (Ni — ПНК-2 мелкозернистый, Al — АСД-1, $b=25\%$).

ния степени разбавления возникал автоколебательный режим. Оценка величины параметра $\alpha = 9,1 \frac{\bar{c}RT_{\Gamma}^2}{EQ} - 2,5 \frac{RT_{\Gamma}}{E}$, характеризующего критические условия перехода от стационарного режима к автоколебательному [22], показала, что для образцов из неразбавленной смеси $\alpha = 1,77$. Это характерно для стационарного распространения фронта. Следует отметить, что α остается больше единицы и при увеличении степени разбавления (так, при $b=15\%$ $\alpha=1,06$), хотя слабый автоколебательный режим уже наблюдается. Однако в тех случаях, когда автоколебательный режим ярко выражен ($b=20-35\%$), $\alpha < 1$, что хорошо соответствует теоретическим предсказаниям. Так, при $b=20\%$ $\alpha=0,57$ и $\alpha=0,5$ при $b=35\%$.

На рис. 5 представлены результаты, полученные при исследовании влияния степени разбавления на скорость горения. Зависимость $\lg \frac{u}{T_{\Gamma}}$ от $\frac{1}{T_{\Gamma}}$ линейна и может быть использована для определения кинетических констант процесса. Для смеси эта зависимость имеет излом при степени разбавления 15% и состоит из двух участков (см. рис. 5). Энергия активации, соответствующая первому участку (степень разбавления 0—15%), равна 18,1 ккал/моль, второму участку (степень разбавления 15—35%) — 33,4 ккал/моль. Наблюдаемый излом не случаен, поскольку при $b=15\%$ и выше температура горения оказалась ниже точки плавления никеля.

Энергия активации, полученная из опытов по горению разбавленных смесей ($b=0-15\%$) состава I, равна 18,0 ккал/моль (см. рис. 5, 2), что совпадает со значением для состава I с использованием никеля ПНК-2 мелкозернистого. В обоих случаях режим горения одинаков, а температура горения превышает точку плавления никеля.

Интересная зависимость скорости горения от степени раз-

веденной выше формулы, должна быть прямой линией в координатах $\lg \frac{u}{T_{\Gamma}}, \frac{1}{T_{\Gamma}}$.

Изменение T_{Γ} в опытах осуществлялось путем разбавления исходной смеси конечным продуктом. По мере разбавления температура горения снижается и при степени разбавления выше 15% она становится ниже точки плавления никеля. Об этом свидетельствует отсутствие плавления метки CaF_2 ($T_{\text{пл}}=1392^{\circ}\text{C}$).

Была изучена зависимость режима и скорости горения от степени разбавления для систем I и II. В образцах, приготовленных из неразбавленной смеси I ($\eta=40\%$), фронт горения распространялся в стационарном режиме. По мере увеличе-

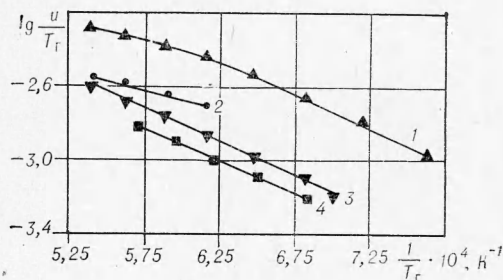


Рис. 5. Зависимость скорости горения от максимальной температуры.

1 — смесь I (Ni — ПНК-2 мелкозернистый); 2 — смесь I (Ni — ПНК-1 мелкозернистый); 3 — смесь I (Ni — ПНК-2 крупнозернистый, 41—73 мкм); 4 — смесь II (Co — ПК-1, ~ 45 мкм), $\eta=40\%$, Al — АСД-1.

бавления получена при исследовании разбавленных ($b=0-25\%$) смесей I (никель ПНК-2 крупнозернистый с размером частиц 41—73 мкм). В этом случае оказалось, что $E=32$ ккал/моль (см. рис. 5, 3) во всем диапазоне разбавлений, не меняясь при плавлении никеля. Величина E совпадает со значением энергии активации, определенной для состава I (никель — ПНК-мелкозернистый) при $b>15\%$; в этом случае Ni в зоне горения остается в твердом состоянии. Для состава II $E=30,8$ ккал/моль (см. рис. 5, 4). Горение неразбавленных и разбавленных смесей алюминия с крупнозернистым никелем или кобальтом протекает в автоколебательном режиме. Параметр α в этих опытах равен 0,65—0,66.

Изучение продуктов горения показало, что во всех рассмотренных случаях, а также после закалки образцов, неразбавленным продуктом, образуется однофазный алюминид никеля (NiAl) с кубической решеткой ($a=2,882$).

Таким образом, степень превращения оказывается близкой к единице уже в зоне химической реакции.

Механизм безгазового горения смесей металлических порошков

На основании полученных результатов можно высказать суждение о механизме горения смесей разнородных металлических порошков. Представляется возможным рассмотреть несколько случаев, соответствующих различным кинетическим закономерностям процесса, протекающего в зоне горения.

Температура горения превышает точки плавления реагентов, но ниже точки плавления образующегося продукта. Для исследованных составов этот случай соответствует $E=18,1$ ккал/моль и реализуется, когда никель и алюминий имеют очень высокую дисперсность, а степень разбавления мала. При этом наблюдается стационарный или слабый автоколебательный режим (пульсации очень малы). Оба реагента в зоне реакции находятся в жидком состоянии. Для определения лимитирующей стадии процесса безгазового горения методом равнодоступной поверхности была изучена кинетика гетерогенного взаимодействия никеля с жидким алюминием при температурах 900—1100°C. В интервале температур 700—900°C этот процесс изучался ранее [26]. Оказалось, что никель в расплаве алюминия растворяется в диффузионном режиме, что полностью контролируется диффузией атомов никеля в жидком алюминии. Энергия активации процесса диффузии оказалась равной $17,9\pm 2,9$ ккал/моль, что хорошо соответствует данным, полученным при горении и в работе [26], где $E_D=14,1\pm 1,8$ ккал/моль. Температурная зависимость коэффициента диффузии никеля в алюминии описывается выражением

$$D = 0,048e^{-\frac{17900}{RT}}.$$

Экстраполяция этого выражения до температуры 1500°C дает значение $D=3,2\cdot 10^{-4}$ см²/с. Оценки показывают, что при наблюдаемых скоростях распространения фронта ($u=10$ см/с), полного взаимного растворения реагентов в зоне прогрева не происходит. Процесс растворения продолжает интенсивно протекать и в зоне реакции, доводя образующийся расплав до концентрации насыщения. Затем происходит кристаллизация моноалюминида никеля. Скорость этого процесса значительно превышает скорость диффузии в жидком состоянии, и он не может лимитировать горение. Зависимость скорости горения от среднего размера частиц обоих компонентов также указывает на превалирующую

щую роль взаимной диффузии в жидком состоянии при безгазовом горении мелкодисперсных смесей металлических порошков.

Температура горения ниже точки плавления тугоплавкого реагента и конечного продукта, но выше точек плавления промежуточных фаз (в нашем случае Ni_2Al_3 и NiAl_3). Этот случай реализуется, когда средний размер частиц компонентов или степень разбавления велики; он соответствует энергии активации 33,4 ккал/моль и горению в автоколебательном режиме.

Взаимодействие никеля или кобальта с жидким алюминием носит гетерогенный характер и начинается со стадии смачивания и растекания алюминия по поверхности частиц тугоплавкого реагента. Этот процесс в металлических системах протекает очень быстро. Так, например, скорость растекания алюминия по поверхности железа при 700°C спустя $0,6 \cdot 10^{-2}$ с после начала контактирования составляет 40 см/с [27]. По-видимому, для систем $\text{Ni}-\text{Al}$ и $\text{Co}-\text{Al}$ этот процесс протекает также быстро и успевает закончиться в зоне прогрева.

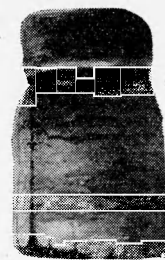
Одновременно с растеканием происходит изменение состава жидкой фазы из-за растворения в ней компонентов и образование на поверхности частиц никеля слоя новой фазы за счет реакционной диффузии. Процессом, лимитирующим горение, является рост слоя новой фазы, который определяется парциальными коэффициентами диффузии и структурой слоя.

Детальное изучение кинетики реакционной диффузии в системе $\text{Ni}-\text{Al}$ показало, что величина энергии активации роста слоя NiAl составляет 55 ккал/моль [28—29]. Диффузия в этой фазе обусловлена в основном движением атомов никеля, так как атомы алюминия обладают меньшей подвижностью. Коэффициенты диффузии меняются от $6,0 \cdot 10^{-10}$ см²/с при 1000°C до $3,7 \cdot 10^{-8}$ см²/с при 1300°C . При таких значениях коэффициентов переноса трудно объяснить наблюдаемые в данном случае скорости безгазового горения $\sim 2-5$ см/с и отсутствие заметного недогорания в закаленных образцах.

Однако кинетика реакционной диффузии в смеси порошков никеля и алюминия имеет существенные особенности по сравнению с биметаллом [30, 31]. В смеси порошков коэффициенты диффузии на несколько порядков выше, чем в биметалле. Значения латентных периодов в смеси порошков в 6—7 раз меньше, чем в биметалле, а скорость роста промежуточного слоя значительно выше. Энергия активации роста слоя новых фаз равна 24—30 ккал/моль, что согласуется с величиной энергии активации, определенной из опытов по горению разбавленных составов (33,4 ккал/моль). Высокие значения коэффициентов переноса, обусловленные большими искажениями кристаллической решетки реагирующих металлов и образующихся фаз, а также наличие значительного числа пор и микротрещин, в состоянии обеспечить наблюдаемые скорости горения и отсутствие недогорания. Таким образом, конечный продукт (моноалюминид никеля) образуется при $T_r < T_{пл}$ путем растворения компонентов в расплаве и его последующей кристаллизации и реакционной диффузии, протекающей в никелевых частицах, а лимитирующей стадией процесса горения является диффузия через слой образующегося продукта. Вид кинетических функций для этого случая рассмотрен в работе [32], причем показано, что безгазовое горение подчиняется закономерностям, справедливым для узких реакционных зон.

Температура горения ниже точек плавления тугоплавкого реагента и одной или нескольких фаз на диаграмме состояния. Этот интересный случай наблюдается при горении сильно разбавленных ($b = 25-30\%$) смесей I (никель — ПНК-2 с размером частиц 41—73 мкм, алюминий — АСД-1). Наряду с обычным режимом распространения фронта горения (резкая граница фронта, узкая зона, высокая скорость распространения фронта, порядка нескольких сантиметров в секунду) наблюдается совер-

Рис. 6. Внешний вид образца, сгоревшего в двух режимах (Ni — ПНК-2 крупнозернистый, 41—73 мкм; Al — АСД-1, $b=30\%$).



шенно иной режим распространения фронта. В этом режиме резкая граница фронта отсутствует, зона реакции размыта, ее яркость слаба, а скорость горения уменьшается до нескольких миллиметров в секунду. После того, как фронт горения доходит до конца образца, возникает отраженный фронт, который двигается примерно до середины образца, а затем происходит потухание. Изменение картины горения сопровождается значительным увеличением размеров образцов. Наблюдаются случаи (рис. 6), когда образец сначала горит нормально, не распухая, а затем режим горения меняется, и образец горит медленно, его размеры меняются, причем возникает отраженный фронт. Микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализы таких образцов (рис. 7) показывают, что продукт горения состоит из фаз NiAl, Ni₂Al₃ и свободного никеля, в то время как продукт горения в обычном режиме состоит только из фазы NiAl. По данным металлографического анализа, в распухшей части образца на фоне продукта NiAl видны частицы никеля, окруженные тонким слоем фазы Ni₂Al₃ (рис. 8). При этом непрореагировавший никель остается и в той части образца, где проходил отраженный фронт, хотя его количество значительно меньше, чем в области, где этот фронт не наблюдался.

Температура горения, измеренная с помощью платина-платинородиевой термопары толщиной 150 мкм, равна 900°C, хотя расчетная температура (полное превращение) составляет 1150°C. Обнаруженный режим горения вызван большим кинетическим торможением реакции (скорость тепловыделения сильно зависит от глубины превращения).

Такое торможение, по нашему мнению, вызвано тем, что на поверхности никелевых частиц вследствие реакционной диффузии образуется слой новой фазы Ni₂Al₃. Это соединение, согласно диаграмме состояния, кристаллизуется по перитектической реакции при температуре 1133°C и экспериментально наблюдается в продуктах горения. Микрорентгеноспектральный анализ переходной зоны, возникшей при растворении никеля в расплаве алюминия при 900—1100°C, также показал, что она состоит из фаз Ni₂Al₃ и NiAl. Одновременно с реакционной диффузией происходит растворение никеля и промежуточных фаз в расплаве и его насыщение тугоплавким компонентом. В результате становится возможной кристаллизация фазы NiAl, причем в первую очередь на заранее подготовленных местах: например, на частицах NiAl. Это приводит к тому, что частицы тугоплавкого компонента оказываются окруженными

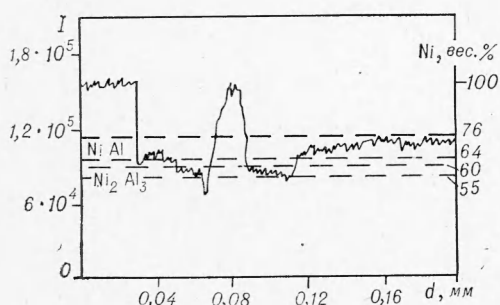


Рис. 7. Распределение интенсивности излучения никеля NiK_α в продуктах горения (Ni — ПНК-2 крупнозернистый, 41—73 мкм; Al — АСД-1, $b=30\%$).

слоем продукта, состоящим из фаз Ni₂Al₃ и NiAl. Скорость реакции падает, так как подвижность атомов обоих компонентов через промежуточный слой, состоящий из фаз Ni₂Al₃ и NiAl, очень мала.

Изучение эффекта Киркендалла [28] показало, что в фазе Ni₂Al₃ подвижными являются атомы алюминия ($D_{Ni} \cong 0$), в то время как в фазе NiAl двигаются лишь атомы никеля ($D_{Al} \cong 0$). Образование при горении слоя, состоящего из двух фаз с резко



Рис. 8. Микрофотография участка поверхности образца, сгоревшего с догоранием (Ni — ПНК-2 крупнозернистый, 41—73 мкм; Al — АСД-1 $b=30\%$, $\times 500$).
1 — Ni; 2 — Ni_2Al_3 ; 3 — NiAl.

отличными парциальными коэффициентами диффузии, приводит к возникновению диффузионного барьера, тормозящего реакцию между никелем и алюминием.

Таким образом, режим горения с сильным кинетическим торможением, предсказанный в работе [32], связан, вероятно, с изменением фазового состава продуктов реакции и возникает в системах с несколькими химическими соединениями на диаграмме состояния, когда температура горения ниже точки плавления промежуточных фаз. При этом парциальные коэффициенты диффузии атомов в фазах различного вида должны значительно различаться.

Авторы приносят искреннюю благодарность А. Г. Мержанову за обсуждение значительной части результатов работы и ценные советы.

Поступила в редакцию
1/VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений. Отчет, Черногловка, 1970.
3. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. В сб. «Металлотермические процессы в химии и металлургии». Новосибирск, «Наука», 1971.
4. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4.
5. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. Изв. вузов, Физика, 1973, 6.
6. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. В сб. «Теория и технология металлотормических процессов». Новосибирск, «Наука», 1974.
7. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
8. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. Авт. свид. № 420394, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, 11, 36.
9. O. Kubaschewski, G. Heumег. Trans. Farad. Soc., 1960, 56, 4.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
11. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., «Физматгиз», 1959.
12. В. Н. Еременко, Я. В. Натанзон. ФХММ, 1966, 2, 5.
13. A. P. Har dt, P. V. Phung. Combustion and Flame, 1973, 21, 1.
14. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.
15. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. М.—Л., Госэнергоиздат, 1957.
16. Ю. А. Чизмаджаев, В. С. Маркин и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М., «Наука», 1971.
17. А. С. Дубровин, В. Л. Кузнецова. Изв. АН СССР. Металлы, 1965, 4.
18. А. Ф. Чудновский. Теплообмен в дисперсных средах. М., ГИТТЛ, 1954.
19. Г. Н. Дульнев. ИФЖ, 1965, IX, 3.
20. И. М. Федорченко, Р. А. Андриевский. Основы порошковой металлургии. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
21. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
22. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов, ФГВ, 1971, 7, 1.
23. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 141, 1.
24. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3.
25. А. Г. Мержанов. Теория безгазового горения. Препринт. Черногловка, 1973.
26. В. Н. Еременко, Я. В. Натанзон. Изучение кинетики растворения никеля в жидком алюминии. Отчет ИПМ АН УССР. Киев, 1973.
27. В. Н. Еременко, Н. Д. Лесник и др. ПМ, 1973, 7.

28. M. M. P. Janssen, G. D. Rieck. Trans. TMS — AJME, 1967, 239.
29. M. M. P. Janssen. Met. Trans. 1973, 4, 6.
30. Ю. С. Найбороденко, В. И. Итин и др. Изв. вузов, Физика, 1973, 11.
31. V. I. Itin, J. S. Nauborodenko, V. P. Ushakov. Physics of sintering, 1973, 5.
32. А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова и др. ФГВ, 1972, 8, 2.

УДК 536.46

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СПИНОВОГО ГОРЕНИЯ ТИТАНА В АЗОТЕ

А. К. Филоненко, В. И. Вершинников

(Москва)

Исследование горения металлов в азоте привело к обнаружению ряда новых интересных явлений, описанных в [1]. Здесь рассматривается одно из этих явлений — спиновое горение на примере горения титана. Спиновые эффекты наблюдались также при горении гафния и циркония, но подробно не изучались. Данная работа была направлена на выяснение условий возникновения и нахождения основных факторов, управляющих процессом.

Методика эксперимента

Горение осуществлялось в бомбе постоянного давления [2] в среде азота или смеси азота с инертным газом (аргоном или гелием). В тех случаях, когда горение происходило в смеси азота и инертного газа, бомба наполнялась газами по разным каналам. Наполнение контролировалось манометром, что позволяло знать соотношение компонент смеси. Для очистки от воздуха бомба предварительно продувалась газом, которым должна была заполняться. Минимально возможное содержание инертного газа в смеси составляло 1 ата (продувка бомбы). Цилиндрические образцы диаметром 1 см прессовались из порошка титана на ручном гидравлическом прессе. Размер частиц металла не превышал 250 мкм, причем более 90% частиц были меньше 160 мкм (титан марки ПТС, содержание основного компонента не менее 99,5%). В опытах использовались азот особо чистый, гелий высокой чистоты и аргон чистый.

Вертикально установленный внутри бомбы образец зажигался с верхнего торца раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью через воспламенительную таблетку из смеси титана с сажей. Наблюдение за процессом горения и измерение его скорости осуществлялось через прозрачные окна в бомбе путем непрерывной фоторегистрации прибором ФР-11 [2] распространения фронта горения на движущуюся горизонтально с постоянной скоростью киноплёнку и путем покадровой съемки с частотой 20 к/с камерой «Конвас».

Экспериментальные результаты

Обычно при сжигании прессованных образцов металла в азоте наблюдается плоский фронт горения, в котором идет химическая реакция азотирования, движущийся по образцу с постоянной скоростью u . Такой режим горения в дальнейшем будем называть стационарным.