

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

### ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТЕЙ ГОРЕНИЯ И МАКСИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР СИНТЕЗА ОТ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗЦОВ ИЗ ИСХОДНОЙ И АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti + Ni

© 2020 г. Н. А. Кочетов<sup>1\*</sup>, Б. С. Сеплярский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2019;  
после доработки 28.06.2019;  
принята в печать 20.09.2019

В работе определены зависимости скоростей и максимальных температур горения от начальной температуры для исходной и механически активированных смесей Ti + Ni. Для активированных смесей установлены температуры перехода от режима послойного горения к режиму теплового взрыва. Определены максимальные температуры разогрева при тепловом взрыве. Проведены наблюдения за изменениями внешнего вида и фазового состава сгоревших образцов при разных начальных температурах и при переходе от режима горения к режиму теплового взрыва. Установлено, что в случае исходной смеси во всем исследованном диапазоне начальных температур горение происходит с образованием жидкой фазы в режиме послойного горения. В случае активированных смесей реализуется твердофазный режим синтеза как в режиме горения, так и в режиме теплового взрыва.

*Ключевые слова:* горение, тепловой взрыв, механическая активация, интерметаллиды, Ti + Ni, никелид титана, температура горения, фазовый состав продуктов.

DOI: 10.31857/S0207401X20090058

#### ВВЕДЕНИЕ

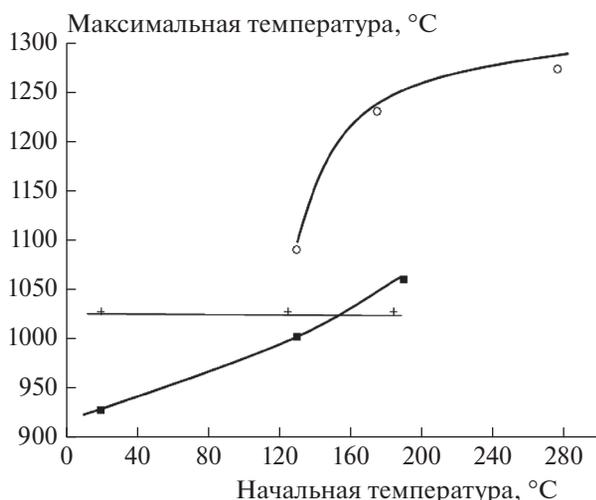
Сплавы с памятью формы, в частности на основе никелида титана, имеют широкое практическое применение в медицине и технике [1–3]. В порошковой смеси Ti + Ni при комнатной температуре и нормальных условиях не удается реализовать процесс послойного горения. Процесс горения в системе Ti + Ni обычно реализуется с помощью предварительного нагрева, либо с помощью предварительной механической активации (МА) порошковой смеси [4–6]. В процессе МА в реакционной смеси образуются композитные частицы, состоящие из тонких слоев исходных компонентов с размерами значительно меньше размеров исходных частиц [6–9]. Предыдущие исследования показали, что в смесях после МА [10] и, в частности, в активированной смеси Ti + Ni [4] горение может происходить в режиме реакционной диффузии. Тогда был поставлен вопрос – в чем причина горения в неактивированной смеси, если отсутствуют композитные частицы? В этом случае одной из возможных причин может быть образование жидкой фазы при повышении температуры во фронте реакции за счет предварительного подогрева образца.

Однако наличие жидкой фазы может привести к изменению внешнего вида образцов после синтеза.

Кроме того, невыясненными оставались вопросы: отличается ли механизм реакции при горении активированной смеси по сравнению с исходной смесью при повышении начальной температуры? Будут ли наблюдаться плавление и образование жидкой фазы в этом случае? Также в настоящей работе наблюдали за изменениями во внешнем виде образцов и в их фазовом составе при переходе от режима горения к режиму теплового взрыва для механически активированных смесей.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался порошок никеля марки ПНК и порошок титана марки ПТОМ. Карбонильный никель содержит не менее 99.9 мас.% никеля, титан ПТОМ – не менее 98.97 мас.% титана. Средний размер частиц никеля – 10 мкм, титана – 50 мкм. Исходные порошки в требуемых весовых пропорциях для получения стехиометрической смеси Ti + Ni, перемешивались в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей.



**Рис. 1.** Зависимость максимальных температур горения и теплового взрыва от начальной температуры для смесей Ti + Ni: ○ — исходная, + — длительность МА 5 мин и ■ — длительность МА 9 мин.

Механическую активацию (МА) эквимолярной смеси порошков Ti + Ni проводили в планетарной шаровой мельнице (механоактиваторе) АГО-2 с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90g. Перед активацией в барабан механоактиватора помещали 10 г смеси и 200 г шаров, т.е., соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1. Были выбраны два режима МА продолжительностью 5 и 9 мин.

Из исходной и активированной смесей холодным двухсторонним прессованием получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 13–16 мм. Масса спрессованных образцов составляла 3–3.5 г для исходных и 3.9–4.5 г — для активированных смесей; относительная плотность — 0.44–0.47 для исходных и 0.59–0.63 для активированных смесей. Давление прессования — 105 кг/см<sup>2</sup> в случае исходных и 180–200 кг/см<sup>2</sup> в случае активированных смесей. Увеличение массы и относительной плотности образцов, а также давления прессования для активированных смесей по сравнению с исходными обусловлено увеличением насыпной плотности и ухудшением прессуемости смесей после МА.

Процессы горения и теплового взрыва спрессованных образцов осуществлялись в инертной среде аргона при давлении 760 Торр в камере постоянного давления. Видеозапись процессов велась на видеокамеру через смотровое стекло. Горение образцов инициировали с верхнего торца через поджигающую таблетку состава Ti + 2В нагретой вольфрамовой спиралью, что обеспечивало стабильные условия зажигания. Для повышения начальной температуры образцы помещали во внутреннее отверстие втулки из кварца с продольными пазами, внутри которых находилась молибденовая

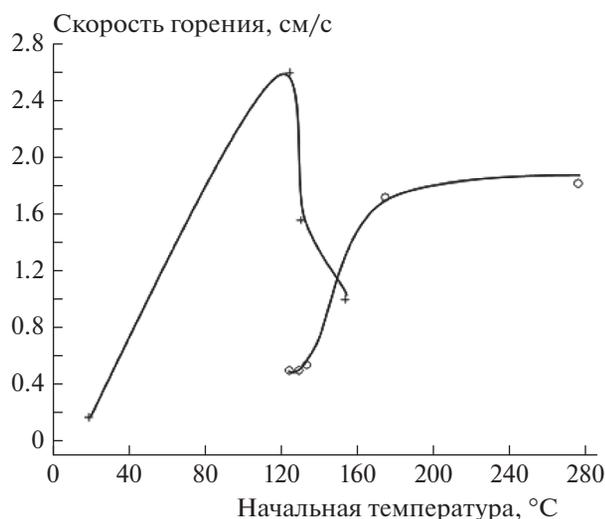
проволока диаметром 3 мм. Образец не касался стенок втулки, нагрев которой осуществляли пропуском электрического тока через молибденовую проволоку. Скорость нагрева образца, начальную и максимальную температуры горения и теплового взрыва измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР5/ВР20 с толщиной спаия 0.2 мм. Термопару вводили с нижнего торца образца в отверстие по центру на глубину 5 мм.

Для определения зависимости скорости горения от начальной температуры молибденовую проволоку нагревали включением тока и следили за показаниями термопары. При достижении нужного уровня температуры ток отключали, однако температура в центре образца продолжала меняться. После стабилизации температуры подавали импульс тока на поджигающую спираль (температуру к моменту стабилизации принимали за начальную). При кадровом просмотре видеозаписей определяли скорость горения образцов. Для уменьшения погрешности измерений и исключения влияния краевых эффектов при определении скорости горения учитывали только скорость горения центральной части образца. Измерения скорости горения имели погрешность в пределах 10%.

Микроструктуру образцов после горения или теплового взрыва исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus фирмы Carl Zeiss (Германия). Рентгенофазовый анализ продуктов горения и теплового взрыва проводили на дифрактометре Дрон-3М с использованием Cu(K<sub>α</sub>)-излучения в диапазоне углов 2θ от 20 до 80°.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В образцах, спрессованных из исходной смеси, не удалось инициировать процесс горения без предварительного подогрева. Минимальное значение начальной температуры, при которой началось горение в этих образцах, составило 130 °C, что существенно отличается от данных работы [6], где горение удалось реализовать при нагреве, большем 200 °C. Зависимости максимальных температур горения (МТГ), достигаемых в процессе послыного горения для исходной и активированных смесей и теплового взрыва для активированной смеси приведены на рис. 1. Каждой точке на графиках соответствует среднее значение по результатам нескольких экспериментов. Для исходной смеси МТГ возрастает от 1090 до 1273 °C с увеличением начальной температуры от 130 до 276 °C. В образцах, спрессованных из активированных смесей (время активации 5 и 9 мин), процесс послыного горения реализуется при начальной комнатной температуре. При повышении начальной температуры до 190 °C в активированных смесях происходит тепловой взрыв.

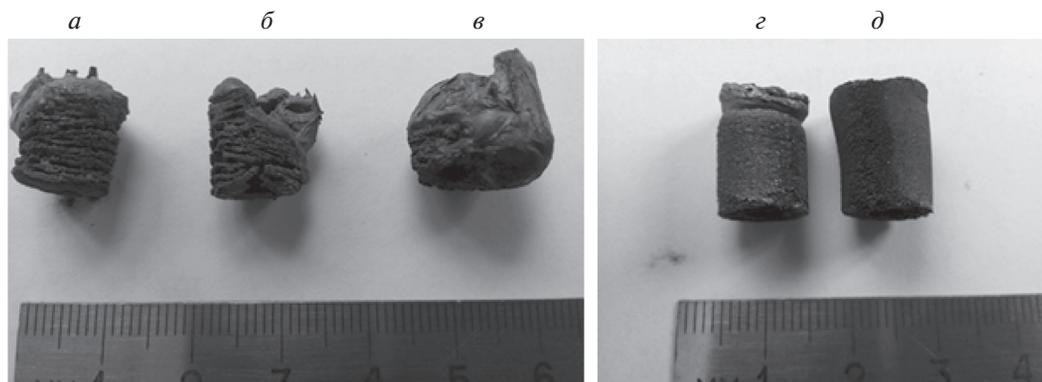


**Рис. 2.** Зависимость скоростей горения от начальной температуры для смесей Ti + Ni: о – исходная смесь, + – МА смеси в течение 5 мин.

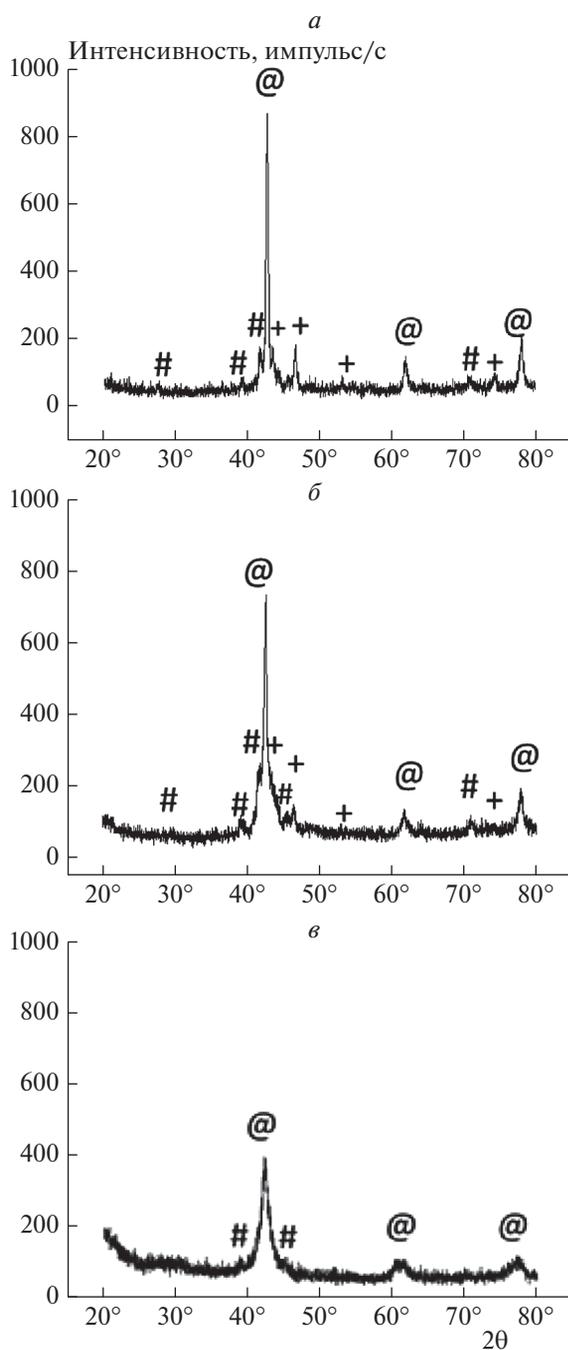
Если сравнивать эти результаты с данными, приведенными в работах [4, 5], то видно, что для активированных смесей МТГ могут на сотни градусов превышать МТГ, определенные в этих работах. Причина такого существенного различия, возможно, состоит в различных условиях проведения МА, а также в том, что в наших экспериментах использовались прессованные образцы, а не образцы насыпной плотности (как в работах [4, 5]). Следует отметить, что после МА в течение 5 мин максимальные температуры горения и теплового взрыва смеси не зависят от начальной температуры, а в случае смеси активированной в течение 9 мин, максимальные температуры возрастают с увеличением начальной температуры, что, возможно, связано с более полной глубиной превращения исходных реагентов.

На рис. 2 представлены зависимости скоростей горения от начальной температуры для исходной и активированной в течение 5 мин смесей. Каждой точке на графиках также соответствует среднее значение по результатам нескольких экспериментов. Как видно из этого рисунка, скорость горения исходной смеси при увеличении температуры от 130 до 180°C возрастает в 4 раза – с 4 до 16 мм/с. Дальнейшее увеличение начальной температуры до 276°C практически не меняет скорости горения. Отметим, что во всем исследованном диапазоне значений начальной температуры (130–276°C) реализуется процесс послойного горения.

Совершенно другая ситуация наблюдается при горении смеси, активированной в течение 5 мин. После значительного увеличения скорости горения с 2 до 25 мм/с в интервале температур 20–120°C дальнейшее повышение начальной температуры приводит к уменьшению скорости горения. При повышении начальной температуры до 190°C в активированной смеси происходит тепловой взрыв. Аналогичные результаты были получены для активированных смесей в работах [4, 5]. Однако стадия уменьшения скорости горения при повышении начальной температуры, описанная в работах [4, 5], заканчивалась не тепловым взрывом смеси, а прекращением горения при температуре, большей 300°C. В чем же причина уменьшения скорости горения в подвергнутых МА смесях в области высоких начальных температур? В соответствии с классической теорией горения увеличение начальной температуры приводит к росту максимальной температуры и увеличению скорости горения [11]. Авторы работ [4, 5] объясняют уменьшение скорости в области высоких температур отжигом неравновесных дефектов, созданных в результате активации, что, вероятно, и ведет к снижению скорости горения. Их отсутствие (неравновесных дефектов) приводит к невозможности инициирования горения.



**Рис. 3.** Фотографии сгоревших образцов из исходной смеси при различных начальных температурах (а – 130°C, б – 175°C, в – 276°C) и продуктов горения активированной смеси (время активации – 9 мин) при начальных температурах: г – 130°C, д – 190°C (тепловой взрыв).



**Рис. 4.** Рентгенограммы продуктов горения смесей Ti + Ni: *а* – горение механически активированной смеси при комнатной температуре (время активации – 9 мин), *б* – тепловой взрыв активированной смеси при начальной температуре 190 °С (время активации – 9 мин), *в* – горение исходной смеси при начальной температуре 130 °С. Фазы обозначены: @ – TiNi, # – Ti<sub>2</sub>Ni, + – TiNi<sub>3</sub>.

Другим объяснением наблюдаемых зависимостей скорости горения от начальной температуры является образование в активированной смеси нестабильных твердых растворов [12, 13]. Показа-

но, что МА может приводить к образованию неравновесных перенасыщенных растворов с малым размером кристаллитов, которые, вследствие изменений структуры, могут обладать уникальными реакционными свойствами [13]. Именно с образованием нестабильных твердых растворов авторы статьи связывают необычное поведение зависимости скорости горения от начальной температуры в подвергнутых МА смесях. В пользу такого объяснения свидетельствуют и результаты работы [5], где для активированной смеси 3Ni + Al получены аналогичные зависимости скорости горения от начальной температуры. Авторы этой работы отмечают, что при используемом режиме активации (2.5 мин) реализуется истинно твердофазный режим горения, а продукты синтеза состоят только из Ni<sub>3</sub>Al. Если бы уменьшение скорости горения в области высоких температур объяснялось только отжигом неравновесных дефектов, созданных в результате активации, то температура горения при таком составе продуктов была бы выше термодинамически равновесной, так как удельная теплота образования конечного продукта остается постоянной. Без учета теплоты отжига неравновесных дефектов температура горения должна линейно расти с увеличением начальной температуры. Однако при начальной температуре, большей 473 К, она снижается, а не растет, как это должно быть при неизменном составе продуктов и твердофазном механизме взаимодействия. Если допустить, что уменьшение температуры связано с образованием продукта из нестабильных твердых растворов на стадии нагрева образца, то уменьшение скорости горения находит свое объяснение в рамках классической теории горения [11]. Такой механизм уменьшения температуры и скорости горения подтверждают результаты работы [14], в которой доказывается, что энергия, запасенная в неравновесных дефектах, не может быть значительной.

Фотографии продуктов горения исходной смеси при различных начальных температурах, а также продуктов горения и теплового взрыва смеси после МА в течение 9 мин представлены на рис. 3. На сгоревшем образце из активированной смеси не видно следов плавления (см. рис. 3*з*, 3*д*). При анализе фотографий (рис. 3) видно, что в процессе горения образцов из исходной смеси образуется жидкая фаза, образцы не сохраняют свою первоначальную цилиндрическую форму, и этот эффект выражается более явно с повышением начальной температуры горения (рис. 3*а*–3*в*). В отличие от образцов из исходной смеси, образцы из активированной смеси как после послонного горения (рис. 3*з*), так и теплового взрыва (рис. 3*д*), сохраняют первоначальную форму. Визуальные следы наличия жидкой фазы при горении и тепловом взрыве активированных смесей отсутствуют. На рис. 2 есть небольшая область начальных температур, где удалось инициировать

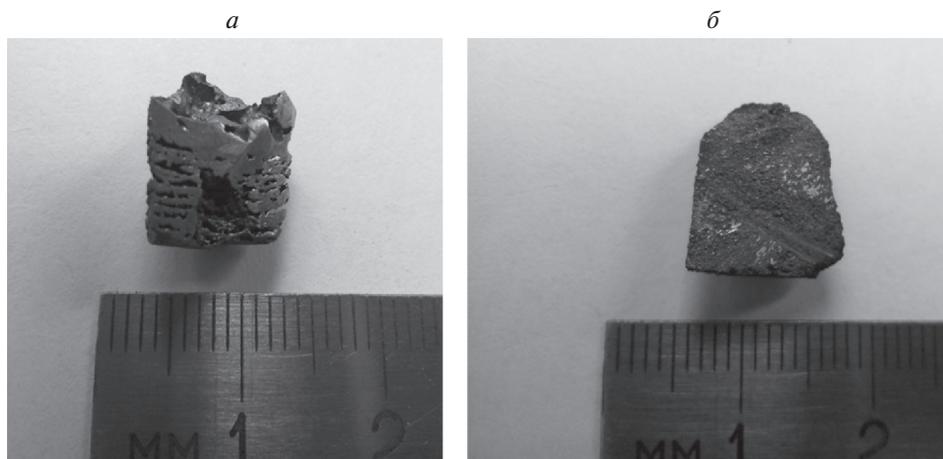


Рис. 5. Фотографии продольных разрезов образцов продуктов: горение исходной смеси при начальной температуре 130°C (а), тепловой взрыв активированной в течение 9 мин смеси при начальной температуре 190°C (б).

последующее горение как в активированных, так и в исходных смесях. Возникает вопрос: почему при одной и той же начальной температуре в исходных смесях достигается температура плавления, а в активированных — нет? Ответом может быть то, что образцы из исходной смеси горят в нестационарном (колебательном) режиме, когда стадия депрессии сменяется быстрым сгоранием прогретого слоя вещества, образовавшегося на стадии депрессии. При сгорании прогретого слоя температура горения превышает адиабатическую температуру горения, что приводит к появлению жидкой фазы и позволяет реализовать процесс горения в образце из исходной смеси [15]. При внимательном рассмотрении внешнего вида образца из исходной смеси, сгоревшего при начальной температуре 130°C (рис. 3а) видно, что он состоит из чередующихся слоев продукта, разделенных поперечными трещинами, которые образовались в момент вспышки за счет выхода примесных газов. Аналогичный вид имеет образец, сгоревший при начальной температуре 175°C (рис. 3б). Внешний вид образца, сгоревшего при начальной температуре 130°C (рис. 3а), и покадровый анализ видеосъемки подтверждают нестационарный характер горения.

Рентгенограммы продуктов горения и теплового взрыва активированной и продуктов горения исходной смеси представлены на рис. 4. Фазовый состав продуктов активированной смеси в случае горения и теплового взрыва практически идентичен. Основной фазой является интерметаллид  $TiNi$ , также присутствуют фазы  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi_3$ . В случае продуктов горения исходной смеси кроме основной фазы  $TiNi$ , присутствуют лишь следы фазы  $Ti_2Ni$ , а фаза  $TiNi_3$  не наблюдается.

Для изучения внутренней структуры были сделаны продольные разрезы образцов продуктов горения исходной смеси (рис. 5а) при минимальной начальной температуре (130°C) и продуктов тепло-

вого взрыва активированной смеси (рис. 5б). Видно, что уже при начальной температуре 130°C при горении исходной смеси образуется жидкая фаза, исходные частицы теряют свою индивидуальность и растекаются, формируя композитную матрицу. В случае реакции подвергнутой МА смеси при максимальной начальной температуре (режим теплового взрыва) композитные частицы не растекаются, сохраняя свою индивидуальность в продуктах горения.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние начальной температуры образцов на скорость и максимальную температуру горения для исходной и механически активированных смесей  $Ti + Ni$ .
2. Определены области реализации послойного режима горения в исходной и активированной смесях  $Ti + Ni$ .
3. Показано, что при повышении начальной температуры до 190°C в активированной смеси происходит тепловой взрыв.
4. Предложено объяснение уменьшения скорости горения смеси после МА в области высоких начальных температур.
5. Показано, что в процессе горения образцов из исходной смеси образуется жидкая фаза, образцы не сохраняют свою первоначальную цилиндрическую форму.
6. Дано объяснение различных механизмов реализации послойного режима горения в смеси из исходных и активированных порошков при одинаковой начальной температуре.
7. Установлено, что различие в механизмах горения смеси из исходных порошков и подвергнутой МА смеси приводит к различному фазовому составу продуктов горения.

8. Результаты данного исследования могут найти применение для оптимизации процесса получения сплавов с памятью формы на основе никелида титана.

Авторы работы признательны И.Д. Ковалеву за рентгенофазовое исследование смесей и продуктов их синтеза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти форм и их применение в медицине. Новосибирск: Наука, 1992.
2. Тихонов А.С., Герасимов А.П., Прохорова И.И. Применение эффекта памяти формы в современном машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. С. 80.
3. Гюнтер В.Э., Котенко В.В., Миргазизов М.З. и др. Сплавы с памятью формы в медицине. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1986. С. 208.
4. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 51.
5. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Там же. 2003. Т. 39. № 1. С. 60.
6. Итин В.И., Монасевич Т.В., Братчиков А.Д. // Там же. 1997. Т. 33. № 5. С. 48.
7. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 4. С. 50; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17040082>
8. Сеплярский Б.С., Кочетов Н.А., Кочетков Р.А. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 3. С. 59; <https://doi.org/10.15372/FGV20160308>
9. Кочетов Н.А. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 7. С. 49; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16070049>
10. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Ponomarev V.I. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. № 2. P. 120.
11. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б. и др. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980.
12. Рогачёв А.С., Мукасян А.С. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 3. С. 3.
13. Wen C.E., Kobayashi K., Sugiama A. et al. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 2099.
14. Khina V.B. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2008. V. 17. № 4. P. 211.
15. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М: Физматлит, 2012.