

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ГАЗОВ НА ГОРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ Ni + Al

© 2022 г. Н. А. Кочетов^{1*}, Б. С. Сеплярский¹

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

*E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021;
после доработки 30.04.2021;
принята в печать 20.05.2021

В данной работе проведено сравнение горения неактивированной и механически активированной смесей Ni + Al. Изучалось горение спрессованных образцов и образцов насыпной плотности. Исследованы скорость горения, относительное удлинение образцов, начальная плотность и плотность продуктов горения, микроструктура и фазовый состав исходных смесей и продуктов реакции. Установлено, что механическая активация приводит к значительному возрастанию скорости горения и удлинению спрессованных образцов, а образцы насыпной плотности сохраняют свою длину в процессе горения.

Ключевые слова: горение, механическая активация, интерметаллиды, смесь Ni + Al, алюминид никеля, примесное газовыделение.

DOI: 10.31857/S0207401X22010071

ВВЕДЕНИЕ

Влияние механической активации (МА) порошковых смесей на процессы их горения и воспламенения исследовалось во многих экспериментальных работах [1–8]. В работе [8] были измерены зависимости скорости горения от поперечного размера образца для исходной смеси и для смеси, подвергнутой механической обработке. Установлено, что скорости горения тонких пленок, полученных прокаткой из исходных и МА-смесей Ni + Al, в 4–20 раз превышают скорость горения образцов диаметром 8–12 мм, спрессованных из тех же порошков. На основании этих результатов в [8] был сделан вывод о том, что распространение фронта горения в этих системах описывается конвективно-кондуктивной моделью (ККМ), разработанной в работе [9]. В соответствии с этой моделью конвективный перенос тепла при распространении фронта горения вызван течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений примесных газов перед и за слоем расплава.

В работах [1, 2] показано, что композитные частицы смесей металлов (например, Ni + Al), полученные путем механической активации, сохраняют свою индивидуальность после горения в отличие от частиц исходной смеси. Этот результат означает, что в МА-смесях отсутствует конвективный тепломассоперенос между композитными

частицами в процессе горения и реализация ККМ в них невозможна. Однако эксперименты в работе [2], в которых композитные частицы сохраняли форму, осуществлялись с крупными, отсеянными фракциями МА-смесей, тогда как в работе [8] использовались полидисперсные МА-смеси.

В продуктах горения неактивированной смеси Ni + Al исходные частицы никеля и алюминия утрачивают свою индивидуальность, формируя монолитные продукты, содержащие поры (рис. 1). В работе [10] было установлено, что горение в смеси Ni + Al, не подвергнутой МА, описывается ККМ [9]. Поэтому формирование монолитных продуктов, содержащих поры, при горении полидисперсных МА-смесей является одним из важных свидетельств возможности реализации в них ККМ.

Кроме этого, во многих экспериментальных работах [4, 11–13] отмечается, что температура объемного воспламенения (теплового взрыва) снижается после механической активации смесей. Это, в соответствии с теорией теплового взрыва [14–16], означает, что скорость взаимодействия исходных реагентов после МА увеличивается. В свою очередь, увеличение скорости взаимодействия исходных реагентов должно приводить к увеличению скорости горения МА-смесей. Однако в опубликованных работах описываются случаи как увеличения [13, 17, 18], так и уменьшения

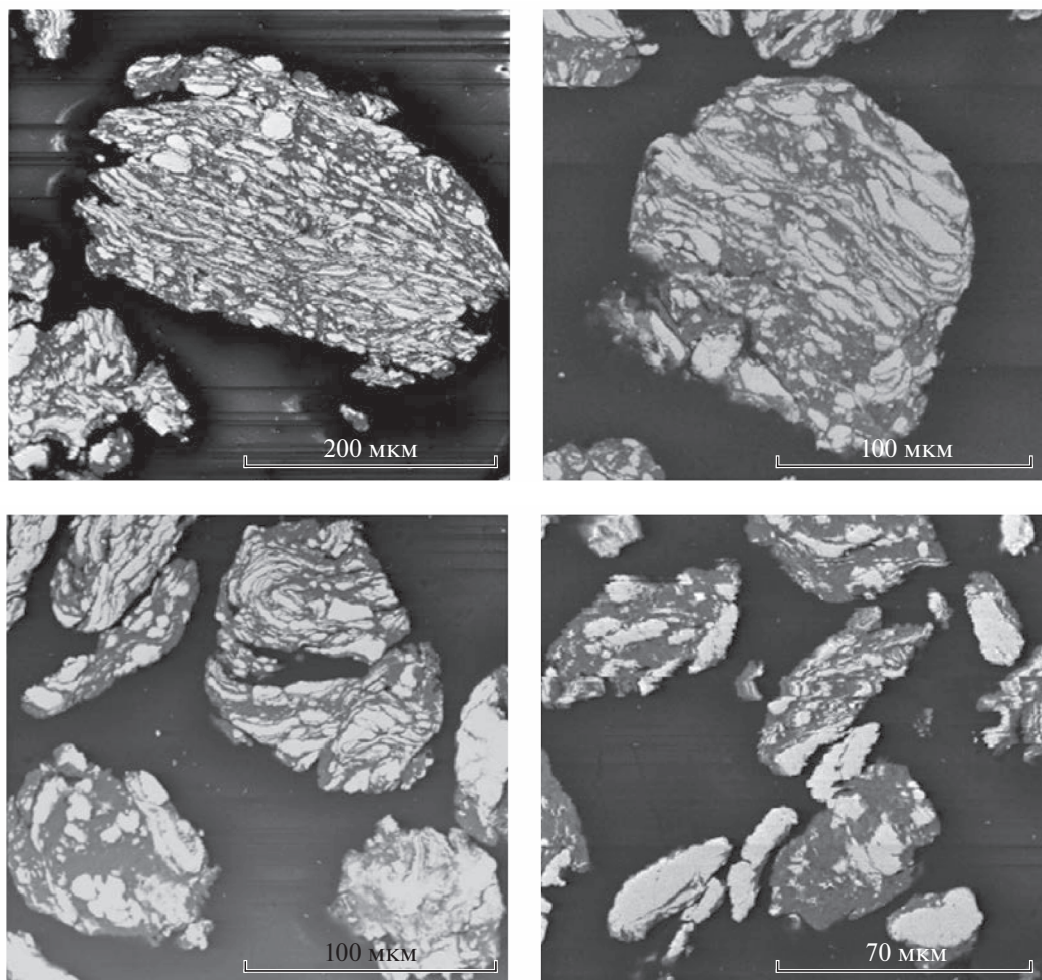


Рис. 1. Фотографии микроструктуры механически активированных композитных частиц Ni + Al с различным увеличением.

[2, 6, 17–21] скорости горения порошковых смесей после МА. Объяснить уменьшение скорости горения МА-смесей в соответствии с ККМ можно выделением примесных газов в процессе горения [19]. Известно, что после МА количество примесных газов в смеси увеличивается [19, 22, 23].

В приведенных выше работах не было получено ответа на следующие вопросы: 1) какова будет микро- и макроструктура продуктов, если вместо отсеянной фракции взять полидисперсную смесь, используемую в большинстве работ по изучению горения МА-смесей, что позволит получить доказательства применимости ККМ для описания горения МА-смесей? 2) как изменятся скорость и микроструктура продуктов горения, если вместо прессованных взять образцы насыпной плотности? Для ответа на эти вопросы в данной работе изучали закономерности горения и структуру продуктов прессованных образцов и образцов насыпной плотности из полидисперсной МА-смеси Ni + Al.

Цель данной работы состоит в получении дополнительных экспериментальных доказательств возможности реализации конвективно-кондуктивного механизма горения МА-смесей на примере полидисперсной МА смеси Ni + Al.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовался карбонильный никель марки ПНК и порошок алюминия марки АСД-4, который содержит 99.2 мас.% основного вещества. Карбонильный никель содержит не менее 99.9 мас.% никеля. Средний размер частиц компонентов составляет порядка 10 мкм.

Исходные порошки в весовых пропорциях, требуемых для получения стехиометрической смеси Ni + Al (Ni – 68.5 мас.%, Al – 31.5 мас.%), перемешивались методом сухого смешения в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей. Механическая активация порошковой смеси Ni + Al осуществлялась в плане-

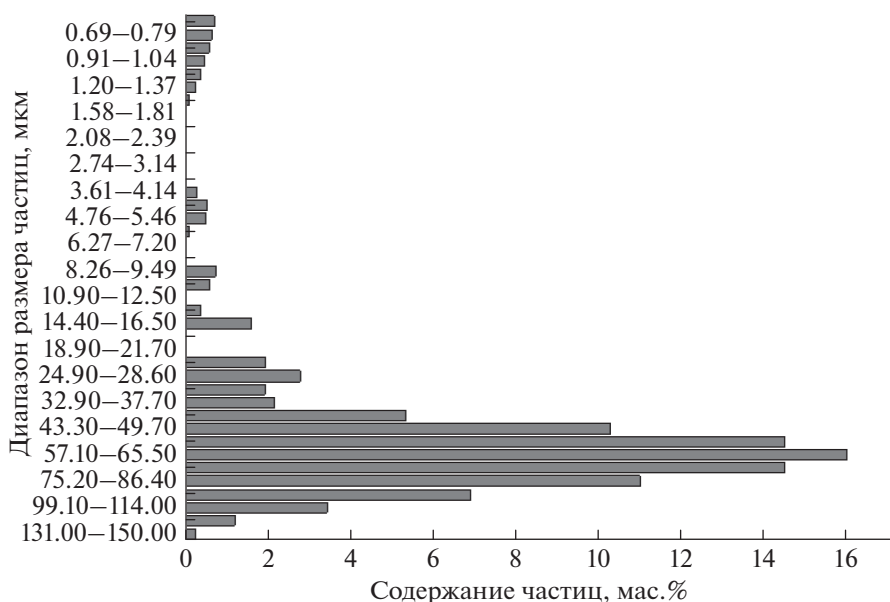


Рис. 2. Распределение по размерам частиц смеси Ni + Al, механически активированных в течение 5 мин.

тарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в воздушной атмосфере [1, 2, 8, 17, 19]. Соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1. Механическая активация осуществлялась в течение 5 мин при ускорении 90g.

Для исследования процесса горения прессованных образцов из смесей исходных и МА-порошков методом двухстороннего холодного прессования получали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 11–17 мм. Масса спрессованных образцов составляла 2.4–3.9 г, а давление прессования образцов – 100 кг/см².

Процесс горения спрессованных образцов осуществлялся в инертной среде аргона при давлении 760 Торр в камере постоянного давления [1, 2, 8, 15, 16]. Видеозапись процесса велась на видеокамеру через смотровое стекло. Погрешность измерений скорости горения и относительного удлинения образцов находилась в пределах 10%. Горение смесей насыпной плотности происходило в оригинальной установке, описанной в работе [10].

Рентгенофазовый анализ активированных смесей и продуктов горения осуществляли на дифрактометре Дрон-3М с использованием монохроматического Cu(K_α)-излучения в интервале углов 2θ = 20°–80° с шагом съемки 0.2°.

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц “Микросайзер-201С”. Погрешность измерений не превышала 1.2%. Микроструктура частиц исходных и активированных смесей, а также шлифы продуктов горения исследовались методом ска-

нирующей электронной микроскопии на микроскопе Ultra Plus фирмы “Carl Zeiss”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ активированных смесей Ni + Al показал, что в процессе МА в течение 5 мин формирование новых фаз не происходит. Сравнение рентгенограмм исходной и активированных смесей показывает уширение пиков интенсивности алюминия и никеля и уменьшение отношения интенсивности этих пиков к интенсивности фона после МА. Этот факт свидетельствует об увеличении дефектности кристаллической структуры компонентов смесей.

Частицы компонентов смеси обладают характерным размером порядка 10 мкм. После механической активации смеси порошков Ni и Al образуется полидисперсная смесь композитных частиц, которые состоят из чередующихся слоев исходных компонентов (рис. 1) [1, 2, 6–8]. Распределение по размеру композитных частиц, полученных после МА смеси Ni + Al, представлено на рис. 2. Средний размер композитных частиц составляет ~70 мкм, однако в смеси также присутствуют частицы значительно меньших размеров.

Результаты измерения начальной плотности, плотности продуктов горения, скорости горения и удлинения образцов после горения для прессованных образцов и образцов насыпной плотности из исходной и МА-смесей Ni + Al представлены в табл. 1. Образцы, спрессованные из исходной смеси, имеют значительно большую плотность (3.1 г/см³) по сравнению с образцами исходной

Таблица 1. Характеристики образцов

Образец смеси Ni + Al	Начальная плотность, г/см ³	Плотность продуктов горения, г/см ³	Скорость горения, см/с	Относительное удлинение образца, %
Исходная смесь насыпной плотности	2.1	2.1	0.3	0
Исходная смесь, прессованный образец	3.1	2.68	0.4	15
МА-смесь, насыпной плотности	2.2	2.2	3.8	0
МА-смесь, прессованный образец	2.8	2.4	3	35

смеси насыпной плотности (2.1 г/см³). Скорость горения прессованных образцов из исходной смеси незначительно превышает скорость горения образцов из исходной смеси насыпной плотности (0.4 и 0.3 см/с).

В процессе горения прессованных образцов примесное газовыделение приводит к удлинению образца на 15%. Это, в свою очередь, приводит к тому, что в случае горения прессованных образцов из исходной смеси плотность продуктов горения меньше плотности исходного образца. В то же время при горении образцов насыпной плотности примесные газы выделяются без затруднений и удлинения образца не происходит. В случае неактивированных смесей плотность насыпных образцов меньше плотности прессованных как до, так и после горения.

Образцы, спрессованные из МА-смеси, и образцы из МА-смеси насыпной плотности имеют соответственно значения плотности 2.8 и 2.2 г/см³. Несмотря на уменьшение плотности, скорость горения прессованных образцов после механиче-

ской активации смеси возрастает практически на порядок величины: 0.4 см/с для образцов из исходной и 3 см/с – из МА-смеси. Для прессованных образцов процесс горения сопровождается удлинением, причем относительное удлинение больше для МА-смеси (35% вместо 15% для исходной смеси). Образцы, спрессованные из МА-смеси, получаются непрочными: при попытке введения термодары в образец они разрушались. Более значительное удлинение спрессованных образцов из МА-смеси вызвано увеличением содержания примесных газов, которые попадают в смесь в процессе механической активации [19, 22, 23]. Основная часть этих газов выделяется за фронтом горения, так как больший рост образцов из МА-смеси не приводит к уменьшению их скорости горения [24, 25]. Так же как и образцы насыпной плотности из исходной смеси, образцы из МА-смесей насыпной плотности не изменяют своей длины в процессе горения. В случае активированных смесей скорость горения образцов насыпной плотности больше скорости горения прессованных образцов.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения всех образцов (исходных и активированных смесей, прессованных и насыпной плотности) показал наличие единственной фазы, NiAl, в продуктах горения (рис. 3). Неожиданные результаты были получены при анализе макроструктуры сгоревших образцов: из прессованного образца получается непрочный продукт, а из смеси насыпной плотности – прочный монолитный спек. Последнее обстоятельство позволило сделать шлиф продуктов горения – см. рис. 4а. Как видно из этого рисунка исходные композитные частицы (так же как и в случае с неактивированной смесью никеля и алюминия (рис. 4б)) утрачивают свою индивидуальность, формируя прочный монолитный образец, содержащий черные включения – поры.

В случае горения образцов, спрессованных из МА-смеси, продукт горения представлял собой пористый непрочный образец из слабо спеченных частиц, который при разрезании крошился,

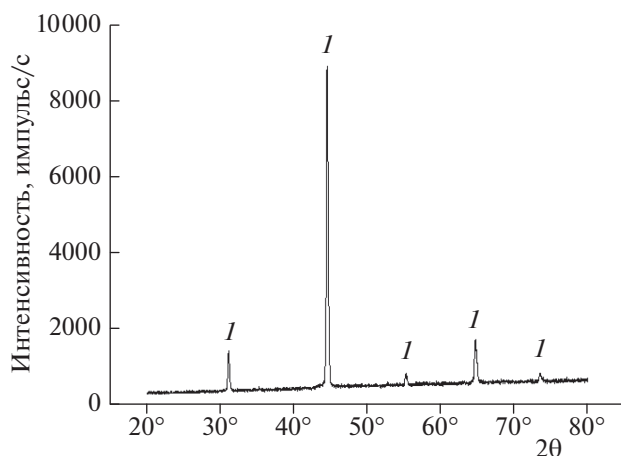


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов горения МА-смеси Ni + Al: I – фаза NiAl.

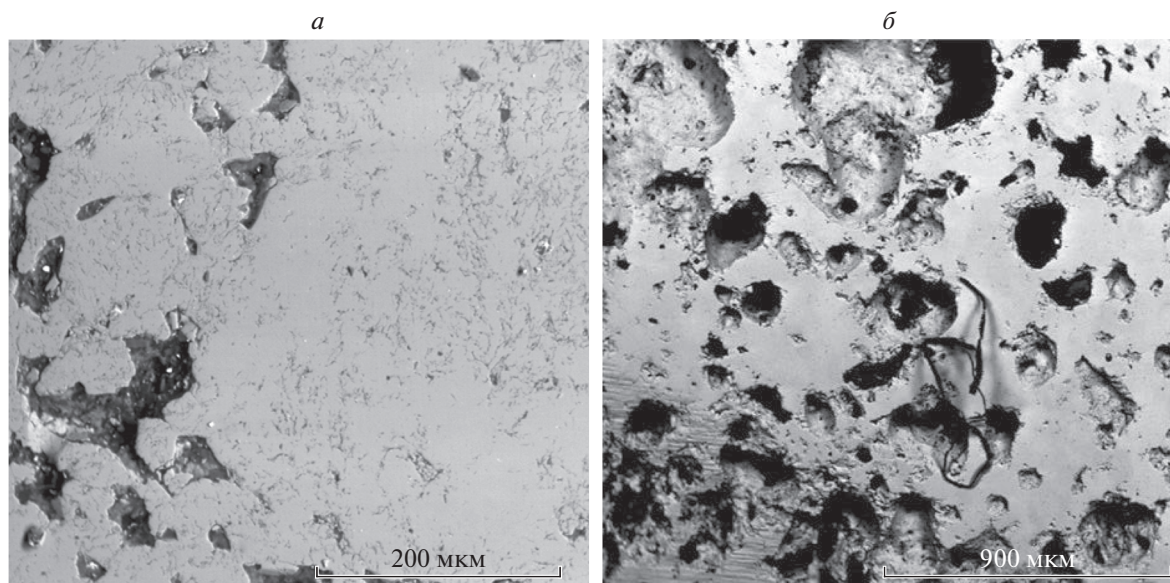


Рис. 4. Фотографии микроструктуры шлифов продуктов горения смеси Ni + Al насыпной плотности: *а* – активированной смеси, *б* – исходной смеси.

поэтому пригодный для съемки поперечный срез образца сделать не удалось. На рис. 5 приведена фотография излома сгоревшего образца. Такая микроструктура есть следствие удлинения образца в процессе горения из-за примесного газовыделения. Удлинение образца препятствует слиянию композитных частиц, наблюдавшемуся в случае горения смесей насыпной плотности.

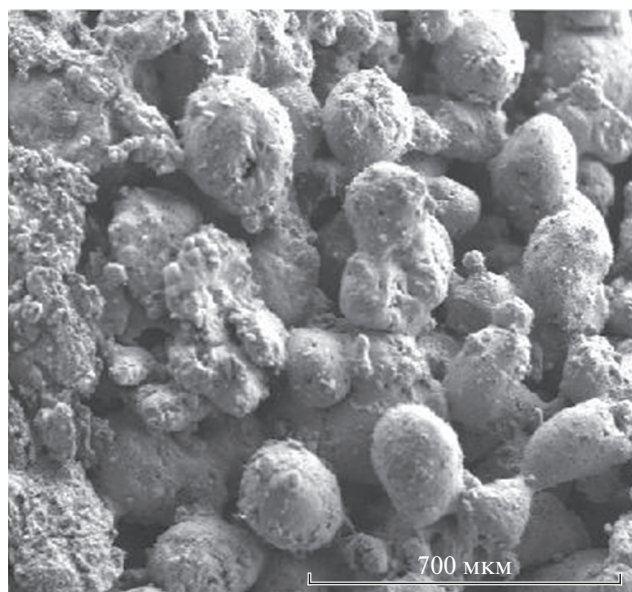


Рис. 5. Микроструктура продуктов горения образца, спрессованного из механически активированной смеси Ni + Al.

ВЫВОДЫ

1. Примесное газовыделение оказывает существенное влияние на скорость горения, макро и микроструктуру сгоревших образцов и их прочность. Этот факт необходимо учитывать при разработке математических моделей горения МА-смесей.

2. Сделанный в работе [2] вывод о том, что композитные частицы сохраняют свою индивидуальность в продуктах реакции, относится к крупным, отсеянными фракциями МА-смесей. В полидисперсных МА-смесях при отсутствии затруднений для выхода примесных газов исходные композитные частицы утрачивают свою индивидуальность, формируя прочный монолитный образец. Следовательно, никаких принципиальных препятствий для реализации ККМ в МА-смесях нет.

Авторы работы признательны И.Д. Ковалеву за рентгенофазовое исследование смесей и их продуктов синтеза, Н.В. Сачковой за получение фотографий микроструктуры образцов, М.Л. Бусуриной за измерение распределения размера частиц, Р.А. Кочеткову за проведение экспериментов по горению смесей насыпной плотности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочетов Н.А., Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 8. С. 1124.
2. Рогачев А.С., Кочетов Н.А., Курбаткина В.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 4. С. 61.
3. Filimonov V.Yu., Korzhagin M.A., Ditenberg I.A et al. // Powder Technol. 2013. V. 335. P. 606; <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.11.022>

4. Корчагин М.А. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 77; <https://doi.org/10.15372/FGV20150509>
5. Medda E., Delogu F., Cao G. // Mater. Sci. Eng., A. 2003. V. 361. P. 23; [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00566-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00566-5)
6. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 51.
7. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б. и др. // Там же. 2003. Т. 39. № 1. С. 60.
8. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Там же. 2014. Т. 50. № 4. С. 29.
9. Сеплярский Б.С. // Докл. РАН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
10. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 24; <https://doi.org/10.1134/S0207401X1903006>
11. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2012. V. 21. № 2. P. 104; <https://doi.org/10.3103/S1061386212020100>
12. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Shkodich N.F. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2013. V. 22. № 1. P. 60; <https://doi.org/10.3103/S1061386213010123>
13. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Ponomarev V.I. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. № 2. P. 120; <https://doi.org/10.3103/S106138621002007X>
14. Лапшин О.В. Смоляков В.К. // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 5. С. 64; <https://doi.org/10.15372/FGV20170507>
15. Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 6. С. 3.
16. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б. и др. Математическая теория горения. М.: Наука, 1980.
17. Kochetov N.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2013. V. 22. № 3. P. 170; <https://doi.org/10.3103/S1061386213030023>
18. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
19. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 10. С. 44; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18100059>
20. Mukasyan A.S., Shuck K.E., Pauls J.M. et al. // Adv. Eng. Mat. 2018. 1701065. 9 P; <https://doi.org/10.1002/adem.201701065>
21. Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Barinova A.P. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2000. V. 9. № 3. P. 307.
22. Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2016. V. 25. № 4. P. 210; <https://doi.org/10.3103/S1061386216040105>
23. Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2015. V. 24. № 2. P. 90; <https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
24. Катунина О.К., Rogachev A.S., Sytshev A.E. et al. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2004. V. 13. № 3. P. 193.
25. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.