

*П.С. Гринчук<sup>1</sup>, О.С. Рабинович<sup>1</sup>, А.С. Рогачев<sup>2</sup>, Н.А. Кочетов<sup>2</sup>*

Институт тепло- и массообмена Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь (1)  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, Россия (2)

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ Ni/Al**

### **АННОТАЦИЯ**

С использованием скоростной микровидеосъемки экспериментально исследовано распространение волны горения по смеси механоактивированного реакционно-способного порошка Ni/Al с химически инертным порошком при различных степенях разбавления. Исследования проведены на прямоугольных образцах и на образцах, запрессованных в медный клин. Получена зависимость критического размера образцов и средней скорости фронта горения от степени разбавления. Обнаружено не наблюдавшееся ранее явление – резкое замедление скорости фронта в узком диапазоне степени разбавления и соответственно переход от быстрой к медленной моде распространения фронта по гетерогенной смеси порошков.

### **1. ВВЕДЕНИЕ**

Механическая активация порошковых реакционных смесей позволяет принципиально расширить возможности применения безгазового горения для высокотемпературного синтеза неорганических материалов (СВС) [1]. Так, например, после механоактивации становится возможным синтез в таких смесях порошков, которые не горят при обычном смешении. Значительная часть работ по данной тематике направлена на исследование особенностей процесса механоактивации и горения чистых активированных систем не содержащих примесей.

В то же время по ряду причин представляет интерес исследование особенностей горения механоактивированных систем, разбавленных инертным компонентом. С одной стороны, у таких систем имеется большой потенциал при синтезе композиционных материалов, когда для придания определенных свойств синтезируемому продукту к активированному порошку добавляется определенный компонент. С другой стороны, смеси реакционно-способных механоактивированных и химически инертных порошков по своим структурным и химическим характеристикам наиболее близки к ячеистым моделям горения гетерогенных систем [2-4]. Поэтому результаты экспериментального исследования таких смесей позволяют верифицировать и развивать теоретические представления о горении гетерогенных систем.

В данной работе приведены результаты экспериментального исследования процесса горения механоактивированного порошка Ni/Al при различных степенях разбавления вплоть до предела погасания.

### **2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Для приготовления реакционных смесей использовались порошки алюминия марки АСД-4 и никеля марки ПНЭ-1. Активирование проводилось в планетарной мельнице с рабочим объемом барабана 250 см<sup>3</sup>, центробежным ускорением по оси барабана 250 м/с<sup>2</sup>. Исходные порошки загружались в барабаны мельницы в стехиометрическом соотношении Ni/Al=1 моль /1 моль (весовые соотношения: 68,5 масс. % Ni + 31,5 масс. % Al). Продолжительность обработки составляла три минуты. Полученный порошок являлся полидисперсным, характерные размеры частиц находились в диапазоне 20...500 мкм. Часть подготовленной реакционной смеси была сожжена стандартным способом. Полученный продукт NiAl, который является химически инертным, дробился и добавлялся в заданной массовой пропорции к исходному механоактивированному порошку. Из приготовленной таким образом реакционной смеси прессовались образцы двух различных форм: прямоугольные и клинообразные. Пористость всех образцов составляла 40±2 %. Характерные размеры прямоугольных образцов: высота — 30 мм, ширина — 12,5 мм, толщина — 7 мм. Клинообразные образцы прессовались и сжигались в медном клине. Сжигание всех образцов проводилось в воздушной атмосфере. Горение инициировалось нагретой вольфрамовой спиралью с верхнего торца образца. Процесс регистрировался высокоскоростной цифровой камерой MV-D752-160 (Photon Focus) через длиннофокусный микроскоп ОГМЭ (ЛОМО) с 9<sup>x</sup> оптическим увеличением и с частотой 250 кадров в секунду. Последовательность кадров сохранялась в памяти компьютера при помощи интерфейсной платы. Каждый кадр имел размер 752×256 пикселей черно-белого 8-битового изображения и сохранялся в виде отдельного файла BMP-формата. Используемое оборудование позволяло получить пространственное разрешение в 30 мкм при обработке изображений волны горения.

Одной из важнейших характеристик процесса горения гетерогенных систем является структура и динамика фронта горения. Используемая экспериментальная техника позволила детально исследовать данную характеристику. Обработка полученных изображений процесса распространения фронта горения проводилась при помощи разработанной авторами компьютерной программы.

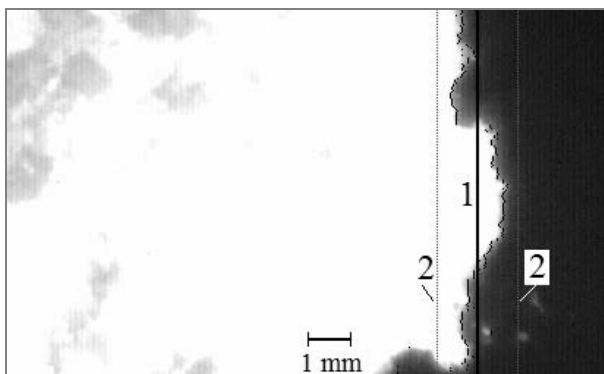


Рис. 1. Пример обработанного кадра скоростной видеосъемки горения механоактивированной смеси Ni/Al (разбавление инертным компонентом 5 мас.%, волна распространяется слева направо, положение фронта в каждом горизонтальном сечении отмечено черной точкой): 1 — среднее положение фронта горения; 2 — дисперсия пространственного положения фронта горения

В этой программе для каждого кадра рассматривались все сечения вдоль распространения волны горения (в данном случае 256 сечений). Положение фронта в каждом сечении определялось по максимальному перепаду яркости, что соответствует максимальному градиенту температуры (рис. 1). Среднее положение фронта определялось усреднением по всем продольным сечениям. Средняя скорость фронта горения вычислялась по перемещению рассчитанного таким образом положения фронта.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Эксперименты с использованием медного клина

Прежде всего, остановимся на результатах, полученных в экспериментах с медным клином, когда подготовленные образцы сжигались непосредственно внутри медного клина (рис. 2). Поджиг осуществлялся с широкой стороны образца. Данные эксперименты имели своей целью определение зависимости критического диаметра образца (и соответственно критического уровня теплопотерь) от степени разбавления. Так, отношение мощности теплопотерь к мощности тепловыделения в зоне горения пропорционально отношению внешней поверхности этой зоны к её объему. По мере движения волны от широкого к узкому краю образца данное отношение, а следовательно, и вклад теплопотерь, увеличивается. На определенном расстоянии от края клина теплопотери гасят волну горения. Ширина клина в точке погасания волны представляет собой критический диаметр. Полученная экспериментальная зависимость критического диаметра от степени разбавления реакционной смеси Ni/Al представлена на рис. 3. Как известно, гетерогенность и разупорядоченная микроструктура порошковых смесей наиболее заметно проявляются вблизи пределов горения [2,3]. Поэтому данная зависимость позволит проверить адекватность и точность теоретических моделей горения гетерогенных систем. Отметим, что образцы механоактивированного порошка Ni/Al не зажигаются в клине при разбавлении больше 25 мас. %.

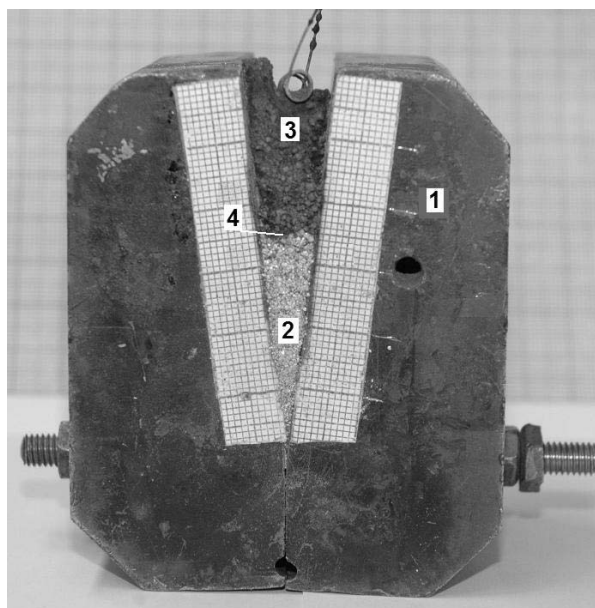


Рис. 2. Сгоревший образец механоактивированного порошка Ni/Al, разбавленного на 23 мас. % продуктом NiAl: 1 — массивный медный клин, 2 — непрореагировавшая исходная смесь; 3 — сгоревший порошок; 4 — положение останков фронта

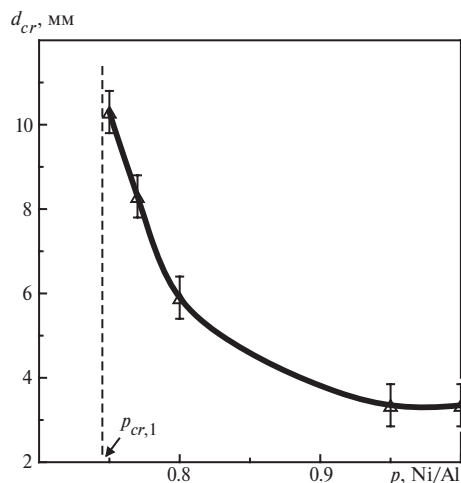


Рис. 3. Зависимость критического диаметра  $d_{cr}$  образца от массового содержания  $p$  механоактивированного порошка Ni/Al при горении смеси данного порошка с инертным продуктом NiAl в медном клине:  $p_{cr,1} \approx 0.75$  — массовая доля порошка Ni/Al, ниже которой не зажигается смесь в медном клине

#### 3.2. Эксперименты на прямоугольных образцах

На прямоугольных образцах по описанной выше методике была выполнена серия экспериментов по определению зависимости средней скорости фронта горения от степени разбавления (рис. 4). Оцененная погрешность в определении скорости, связанная с дисперсией пространственного положения фронта, составила 0.2 мм/с. Отметим, что тепловые потери с поверхности прямоугольных образцов меньше по сравнению с клинообразными, поскольку отсутствует контакт с медным клином.

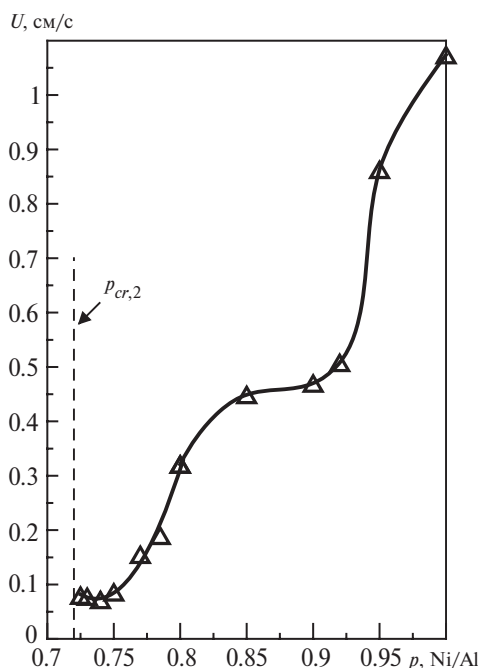


Рис. 4. Зависимость средней скорости фронта горения от массового содержания механоактивированного порошка Ni/Al при горении смеси данного порошка с инертным продуктом NiAl в прямоугольных образцах:  $p_{cr,2} \approx 0.725$  — критическая массовая доля порошка Ni/Al, ниже которой не загорается смесь в прямоугольных образцах

Поэтому концентрационный предел горения в таких образцах оказался на 2.5—3 мас. % ниже, чем у образцов в клине. Возможное по этой причине продвижение в область больших степеней разбавления позволило обнаружить не наблюдавшийся ранее эффект. Так, оказалось, что средняя скорость фронта горения ведет себя немонотонным образом в зависимости от степени разбавления. Для нее существуют две моды, которые условно можно назвать быстрой и медленной. Так, при разбавлениях смеси инертном в пределах 7—20 мас. % характерная величина средней скорости фронта для исследованной системы составляет 3...5 мм/с. Однако затем в достаточно узком диапазоне концентраций эта скорость падает до величины 0.7...0.8 мм/с и остается приблизительно постоянной вплоть до концентрационного предела погасания (рис. 4). Изменение скорости в диапазоне разбавлений, соответствующем медленной моде (25—27.5 мас. %), было меньше погрешности измерения средней скорости фронта.

Существование двух мод для средней скорости фронта горения гетерогенной системы невозможно объяснить в рамках традиционных представлений о горении конденсированных гетерогенных сред, основанных на приближении сплошной среды. Мы полагаем, что при объяснении существования двух мод скорости фронта горения необходимо принимать во внимание гетерогенность и пространственную разупорядоченность структуры реакционной смеси [2,3]. Ряд фактов указывает на то, что существование медленной моды имеет перколяционную

природу и связано с «разрывом» перколяционного кластера, образованного контактирующими непосредственно друг с другом реакционно-способными механоактивированными агломератами Ni/Al. После такого разрыва кластера энергетики системы еще хватает для того, чтобы поддерживать распространение волны горения. Однако необходимость прогревать инертные области приводит к резкому замедлению скорости фронта горения. Количественное описание данного эффекта представляется достаточно сложным и выходит за рамки представленной работы.

Важной информацией, полученной при компьютерной обработке изображений скоростной микровидеосъемки, является спектр мгновенных скоростей фронта горения. Для образцов с массовым содержанием Ni/Al 78.5% данный спектр представлен на рис. 5, 6. Методика расчета спектра мгновенных скоростей основана на вычислении смещений положения фронта в каждом из горизонтальных сечений для последовательных кадров скоростной микровидеосъемки. Спектр получается из анализа статистики таких смещений. Важно отметить, что из статистики, представленной на рис. 5, 6, для более наглядного представления высокоскоростных частей рассматриваемого спектра исключались случаи, когда фронт стоит на месте. Доля таких «простоев» фронта составляет 80...85 % общего числа ситуаций, анализируемых при расчете спектра. Для условий эксперимента смещение положения фронта на 1 пиксель на двух последовательных кадрах при скорости съемки 250 кадров в секунду соответствует мгновенной размерной скорости 0.86 см/с.

Анализируя полученный спектр мгновенных скоростей, следует отметить следующее. Более точным является спектр, полученный для скорости съемки 25 кадров/с, когда положения фронта измерялись через каждые 10 кадров, полученных на скорости 250 кадров/с. В этом случае меньшую погрешность вносят шумы, связанные с флуктуациями освещенности кадра.

Как видно из рис. 6 в рассматриваемом спектре присутствуют как положительные, так и отрицательные скорости. Причем по абсолютной величине эти скорости достигают 10 см/с при средней скорости фронта порядка 1 см/с. Такой спектр свидетельствует о том, что на микроуровне распространение фронта происходит по достаточно извилистым путям, и это обстоятельство следует принимать во внимание при интерпретации экспериментальных данных. Качественная картина распространения фронта горения в гетерогенной системе выглядит следующим образом. Длительные простои фронта в одном положении сменяются относительно редкими его проскоками вперед на расстояния порядка 1-2 характерных размеров частиц. Именно из-за длительных простоев фронта его средняя скорость приблизительно на порядок меньше, чем максимальные скорости, присутствующие в спектре мгновенных скоростей.

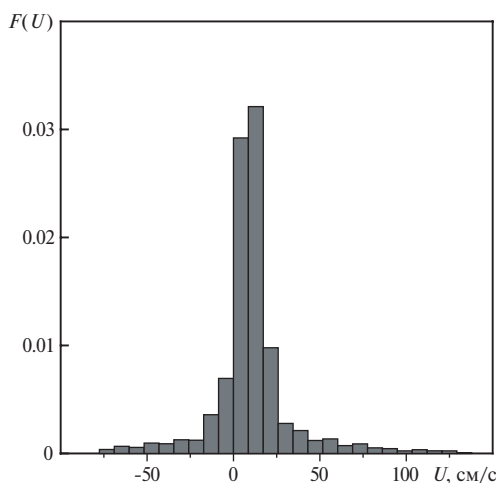


Рис. 5. Спектр мгновенных скоростей фронта горения для образцов с массовой долей механоактивированного порошка Ni/Al  $p = 0.785$  при скорости регистрации фронта 250 кадров в секунду

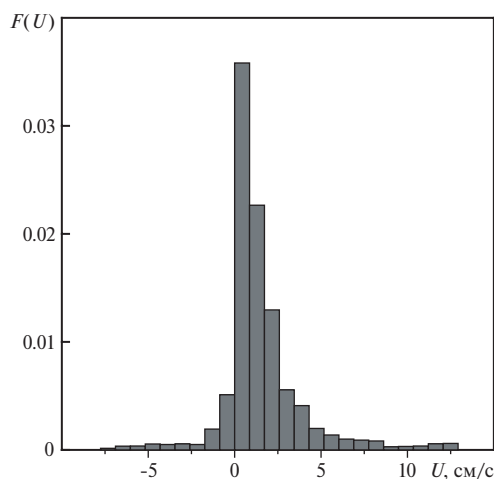


Рис. 6. Спектр мгновенных скоростей фронта горения для образцов с массовой долей механоактивированного порошка Ni/Al  $p=0.785$  при скорости регистрации фронта 25 кадров в секунду.

Остановимся кратко на результатах рентген-анализа продукта NiAl, полученного при сжигании прямоугольных образцов с разбавлением 0, 15 и 27.5 мас. %. В продуктах горения неразбавленной смеси основной фазой является NiAl и присутствует небольшое количество (несколько процентов) фазы Ni<sub>3</sub>Al. У смеси, разбавленной на 15 %, в продуктах

горения немного возрастает количество фазы Ni<sub>3</sub>Al, а у смеси с максимальным разбавлением в продуктах горения наряду с фазами NiAl и Ni<sub>3</sub>Al появляется также фаза Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Такое поведение фазового состава продуктов качественно согласуется с фазовой диаграммой состояния системы Ni/Al.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное экспериментальное исследование горения механоактивированных порошковых смесей Ni/Al при различных степенях разбавления показало существование у данной системы двух мод, быстрой и медленной, для средней скорости фронта горения. Предложено качественное объяснение существования медленной моды, основанное на перколяционных представлениях о горении гетерогенных систем.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант T04P-090) и РФФИ (грант 04-03-81021Бел).

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

$U$  – скорость фронта горения, см/с;  
 $p$  – массовая доля механоактивированных агломератов Ni/Al в порошковой смеси;  
 $F(U)$  – вероятность того, что мгновенная скорость фронта горения находится в диапазоне  $(U, U+dU)$ ;  
 $d_{cr}$  – критический диаметр образца, м.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Аввакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
2. **Гринчук П.С., Рабинович О.С.** Перколяционный фазовый переход при горении гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 4. С. 41–53.
3. **Гринчук П.С., Рабинович О.С.** Перколяционные эффекты при горении случайных гетерогенных сред // Труды Третьей Рос. нац. конф. по теплообмену. Москва, Россия (21-25 Октября 2002 г.) Т. 3. С. 201–204.
4. **Рогачев А.С.** О микрогетерогенном механизме безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 2. С.38–47.