

УДК 544.427

# ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПРЕССОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ И ОБРАЗЦОВ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ИЗ СМЕСИ Ni + Al

Б. С. Сеплярский, Н. А. Кочетов, Р. А. Кочетков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
seplb1@mail.ru

Исследовалось горение прессованных образцов и образцов насыпной плотности из смеси Ni + Al, подвергнутой механической активации. Показано, что механоактивация и диспергирование оказывают различное влияние на скорость горения исследуемых образцов. Газовый поток практически не изменяет скорость горения смесей насыпной плотности. Линейная скорость горения диспергированной смеси насыпной плотности в 1.7 раза больше, чем прессованной смеси, а массовые скорости горения равны между собой. Расчеты показали, что кондуктивный механизм теплопередачи в волне горения диспергированной смеси насыпной плотности является основным.

Ключевые слова: горение, механическая активация, скорость горения, поток газа, кондуктивный теплообмен, лучистый теплообмен.

DOI 10.15372/FGV20160308

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно изучается влияние предварительной механической активации (МА) на процесс горения порошковых смесей [1–5]. Однако практически все эксперименты проводились с прессованными образцами. И лишь в отдельных работах [2, 3] использовались смеси насыпной плотности, в связи с тем что смеси после МА не удавалось спрессовать. В данной работе впервые выполнено исследование горения как образцов насыпной плотности, так и прессованных образцов из смеси Ni + Al, подвергнутой механической активации.

## ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Использовался порошок никеля ПНК-1, получаемый карбонильным способом. В этом порошке частиц никеля размером менее 10 мкм содержится 50 %, а частиц размером менее 18 мкм — 90 % от общей массы частиц. Также использовался порошок алюминия АСД-4, в нем частицы алюминия размером менее 11 мкм составляли 50 %, а частицы размером менее

16 мкм — 90 % от общей массы частиц. Механоактивация эквимолярной смеси порошков Ni + Al проводилась в течение 5 мин при ускорении 90g в механоактиваторе АГО-2 в среде воздуха. После МА образовавшиеся композитные частицы отсеивались, а в барабаны активатора наливали 40 мл дистиллированной воды для отделения смеси, налившей на его стенки и на поверхность шаров, и проводили дополнительную активацию в течение 3 мин. В исходном состоянии частицы никеля, как и алюминия, имеют округлую форму с гладкой поверхностью. В ходе активации из исходных частиц образуются композитные частицы, значительно (на порядок) превосходящие их по размеру и состоящие из чередующихся слоев исходных компонентов (рис. 1) [4, 6]. При активации в воде эти композитные частицы расслаиваются, образуя плоские частицы чешуйчатой формы толщиной 5 ÷ 10 мкм (рис. 2) [6]. Отметим, что рентгенофазовый анализ смеси, активированной в воздухе и активированной в воздухе и воде (диспергированной), показал, что их фазовый состав идентичен фазовому составу исходной смеси.

Из исходной, активированной и диспергированной смесей прессовали образцы диаметром 10 мм и высотой 10 ÷ 18.5 мм и изучали их горение в бомбе постоянного давления в среде аргона при давлении 1 атм [4, 7]. Другую

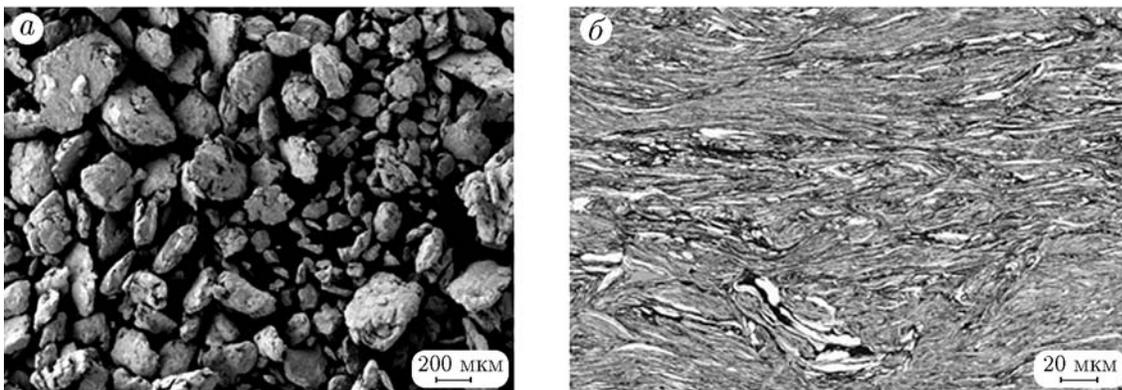


Рис. 1. Фотографии частиц смеси Ni + Al, подвергнутой 5-минутной механической активации при ускорении  $90g$  (а), и шлифа композитной частицы (б) при тех же параметрах активации

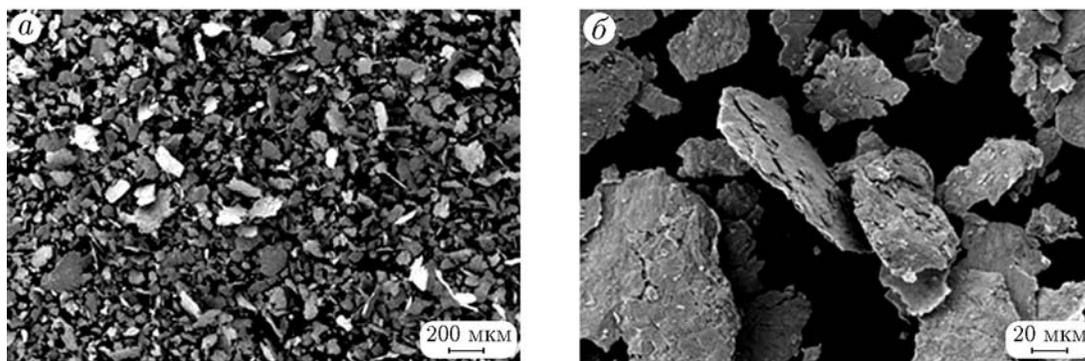


Рис. 2. Фотографии частиц смеси Ni + Al, подвергнутой 5-минутной механической активации при ускорении  $90g$  и дальнейшей 3-минутной активации с добавлением воды (диспергированием), при различном увеличении

часть этих же смесей сжигали без предварительного прессования в оригинальной экспериментальной установке [8], схема которой представлена на рис. 3. Данная установка позволяет сжигать смесь как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозапись процесса. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость горения. Данные о плотности и пористости прессованных образцов и образцов насыпной плотности приведены в таблице.

Для создания разности давлений на торцах образца в 1 атм подача газа осуществлялась с верхнего торца при давлении 2 атм, а на нижнем торце давление равнялось 1 атм.

Исследуемую смесь засыпали в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр 19 мм, высота 90 мм, толщина стенок 1 мм) на подложку, состоящую из минеральной ваты (основа  $Al_2O_3$ ) и

кварцевого песка высотой 15 мм и цилиндра из стальной сетки высотой 10 мм (см. рис. 3). Сигналы датчиков и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа, в режиме реального времени поступали через аналого-цифровой преобразователь в компьютер. Горение инициировалось с верхнего торца засыпки тепловым импульсом от вольфрамовой спирали. Процесс горения с помощью цифровой видеокамеры Sony DCR-НС96Е записывался непосредственно в память компьютера.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Оказалось, что линейная скорость горения образцов, прессованных из исходной смеси, почти в пять раз больше скорости горения смеси насыпной плотности (2.5 и 0.5 см/с соответственно) (рис. 4), а массовая скорость больше в семь раз (рис. 5), что находится в согласии с выводами классической теории горения, обычно применяемой для описания горе-

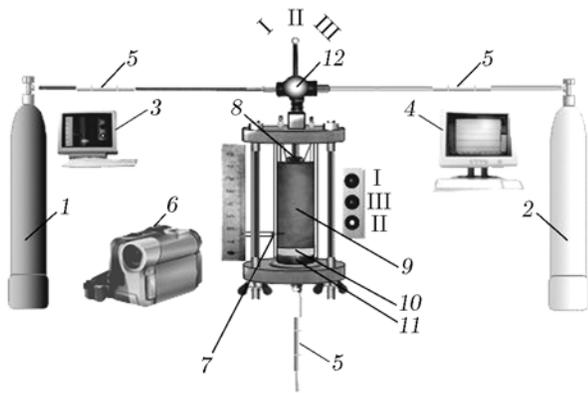


Рис. 3. Схема экспериментальной установки:

1 — баллон с азотом, 2 — баллон с аргоном, 3 — компьютер для записи видеосигнала, 4 — компьютер для записи показаний датчиков через АЦП, 5 — датчики расхода и давления, 6 — цифровая видеокамера, 7 — вольфрам-рениевая (5/20) термомпара, 8 — электрическая спираль, 9 — шихта, 10 — слой минеральной ваты, 11 — металлическая сетка, 12 — трехпозиционный переключатель газа: положение I — азот, II — аргон, III — подача газа перекрыта

Смесь		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
Исходная	насыпная	2.1	60.38
	прессованная	3	43.40
Механоактивированная	насыпная	2.9	45.28
	прессованная	3.2	39.62
Диспергированная	насыпная	1.5	71.70
	прессованная	2.5	52.83

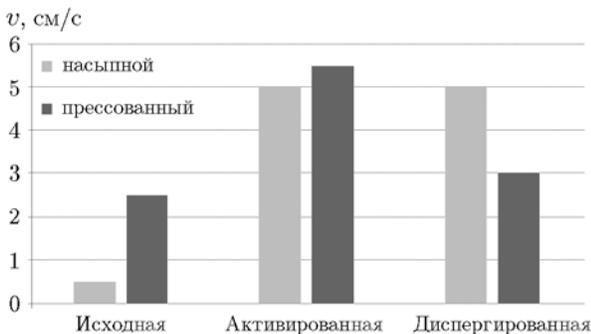


Рис. 4. Линейная скорость горения прессованных образцов и образцов насыпной плотности различных смесей

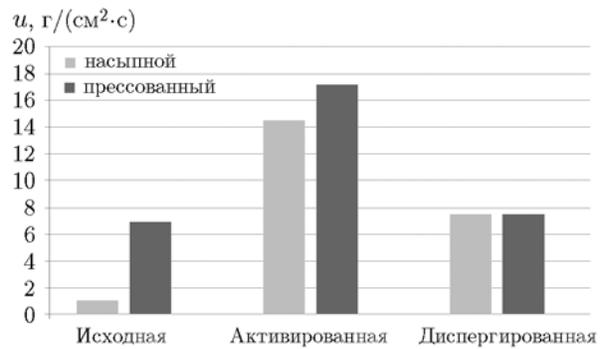


Рис. 5. Массовая скорость горения прессованных образцов и образцов насыпной плотности различных смесей

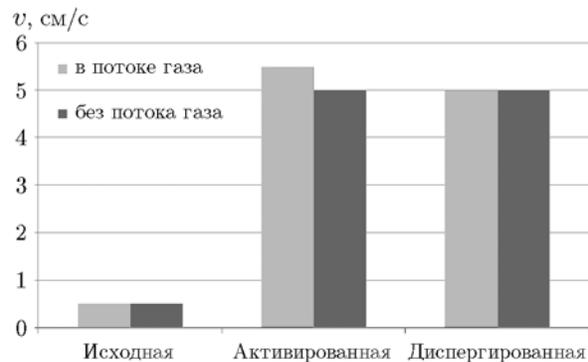


Рис. 6. Линейная скорость горения смесей насыпной плотности при различных условиях проведения эксперимента

ния «безгазовых» систем [9]. Наличие газового потока практически не влияет на скорость горения смесей насыпной плотности (рис. 6), что связано с их низкой газопроницаемостью (менее 1 Д). Как линейные, так и массовые скорости горения насыпных и прессованных образцов из МА-смеси практически не отличались друг от друга (см. рис. 4, 5). Этот результат, по-видимому, является следствием того факта, что, в отличие от исходной смеси, насыпная плотность МА-смеси составляла 0.91 от плотности прессованной (см. таблицу).

Особенно неожиданные результаты с точки зрения классической теории горения [9] получены для диспергированной смеси. Линейная скорость ее горения в образцах насыпной плотности была в 1.7 раза больше, чем в прессованных образцах (см. рис. 4), а массовые скорости оказались равными (см. рис. 5), хотя плотность насыпной смеси была почти в полтора раза меньше, чем прессованной (см. таблицу).

В соответствии с [9] скорость горения должна возрастать при увеличении плотности смеси. Была высказана гипотеза, что для диспергированной смеси насыпной плотности лучистый механизм теплопередачи в волне горения является основным.

Для проверки этой гипотезы были проведены специальные эксперименты, в которых использовались засыпки из исходной, подвзвешенной МА и диспергированной смесей. Исследуемая смесь насыпной плотности засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр 19 мм, высота 90 мм, толщина стенок 1 мм) на подложку из минеральной ваты (основа  $Al_2O_3$ ) и кварцевого песка (рис. 7). Сверху нее располагались две шайбы с внешним диаметром, равным внутреннему диаметру кварцевой трубки (17 мм), и отверстием в центре диаметром 8 мм. Для термоизоляции засыпки нижняя шайба была из гетинакса толщиной 1.5 мм, а верхняя — стальная толщиной 3 мм. По центру стальной шайбы непосредственно над отверстием ставился образец, прессованный из исходной смеси Ni + Al, массой 4.5 г, диаметром 10 мм и высотой 19 мм. Таким образом, исключался непосредственный кондуктивный контакт между прессованным образцом и засыпкой, но не создавалось препятствий для лучистого теплообмена. Прессованный образец поджигался вольфрамовой спиралью. С помощью видеосъемки определяли результат воздействия лучистого потока от сгоревшего прессованного образца на смесь насыпной плотности. Установлено, что насыпные смеси из ис-

ходных порошков и МА-порошка не воспламеняются от сгоревшего прессованного образца, а смеси из диспергированного порошка воспламеняются. Проведенные эксперименты показали принципиальную возможность распространения волны горения за счет лучистого механизма передачи тепла для диспергированной смеси насыпной плотности.

Для выяснения роли лучистого теплообмена в механизме распространения волны горения в диспергированной смеси наряду с экспериментальными исследованиями проводился приближенный теоретический анализ с использованием подходов, разработанных в [10].

Как отмечалось выше, диспергированные частицы имеют форму плоских чешуек толщиной  $5 \div 10$  мкм и поперечные размеры примерно  $100 \times 100$  мкм. Так как поперечные размеры чешуек значительно больше их толщины и расстояния между ними, для вычисления скорости волны горения при лучистом теплообмене использовалась одномерная модель многослойной системы (рис. 8), учитывающая лучистый теплоперенос в газовой прослойке [10]. В соответствии с этой моделью предполагается, что распределение температуры по слою (чешуйке) отсутствует, а распространение волны горения по такой системе реализуется путем теплопередачи от последней сгоревшей пластины к следующей с дальнейшим ее воспламенением в режиме динамического теплового взрыва, т. е. в процессе теплообмена участвуют всего два слоя. Остальные слои либо сгорели, либо имеют начальную температуру.

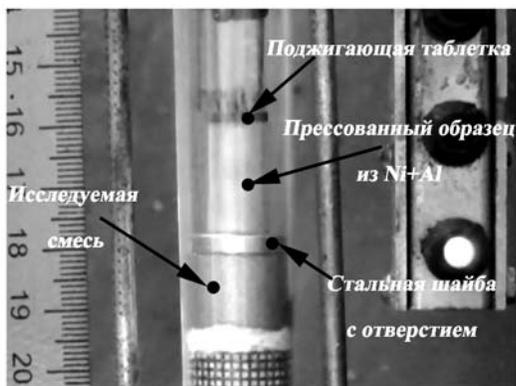


Рис. 7. Схема проведения экспериментов по определению роли лучистой теплопередачи тепла в механизме распространения волны горения

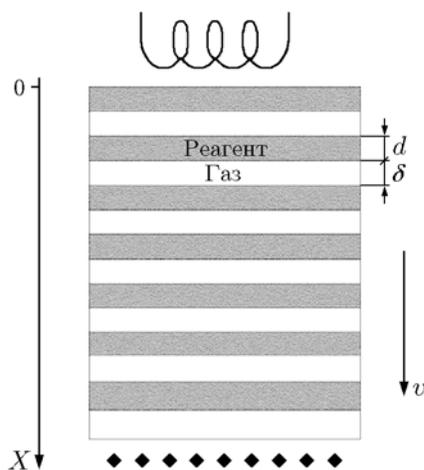


Рис. 8. Схема многослойной гетерогенной системы

Для вычисления потока тепла от слоя к слою при лучистом теплообмене использовалось выражение [11]

$$q_{1,2} = \varepsilon_n C_0 F_1 \left[ \left( \frac{T_1}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_2}{100} \right)^4 \right], \quad (1)$$

где  $\varepsilon_n$  — приведенная степень черноты,  $C_0$  — коэффициент лучеиспускания абсолютно черного тела, равный  $4.9 \text{ ккал}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{К}^4)$ ,  $F_1$  — поверхность теплообмена,  $T_1$  — температура нагретого тела,  $T_2$  — температура более холодного тела. Принимая  $\varepsilon_n = 0.5$ ,  $T_1 = 2000 \text{ К}$ , а  $T_2 = 700 \text{ К}$  (т. е. равным температуре воспламенения частиц диспергированной смеси) [6], для потока тепла с  $1 \text{ см}^2$  поверхности (в пренебрежении вторым слагаемым в выражении для  $q_{1,2}$ ) имеем

$$\begin{aligned} q_{1,2} &= 0.5 \times 4.9 \cdot 10^{-4} \times 160 \cdot 10^3 = \\ &= 40 \text{ ккал}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2) = 47.4 \text{ Дж}/(\text{с} \cdot \text{см}^2). \end{aligned} \quad (2)$$

Для упрощения расчетов принималось  $T_1 = 2000 \text{ К}$ , хотя значение адиабатической температуры горения состава Ni + Al равно  $1910 \text{ К}$  [12]. Как будет показано ниже, такая замена не влияет на выводы о роли лучистого теплообмена, сделанные в данной работе.

Определим время нагрева частиц диспергированной смеси  $\Delta t$  за счет потока тепла при лучистом теплообмене до температуры воспламенения  $700 \text{ К}$ . Для этого воспользуемся равенством

$$c M_{1\text{см}^2} \Delta T = q_{1,2} \Delta t, \quad (3)$$

из которого следует, что

$$\Delta t = \frac{C_{1\text{см}^2} M_{1\text{см}^2} \Delta T}{q_{1,2}}, \quad (4)$$

где  $c$  — удельная теплоемкость смеси,  $M_{1\text{см}^2}$  — масса частицы диспергированной смеси площадью  $1 \text{ см}^2$  и толщиной  $10 \text{ мкм}$ ,  $\Delta T$  — разность между начальной температурой частицы и температурой воспламенения.

Подставляя в (4)  $c = 0.58 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ ,  $M_{1\text{см}^2} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ г}$ ,  $\Delta T = 400 \text{ К}$ ,  $q_{1,2} = 47.4 \text{ Дж}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ , вычисляем время нагрева частицы до температуры воспламенения:

$$\Delta t = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ с}.$$

В предположении, что время сгорания частиц диспергированной смеси  $t_c$  гораздо меньше времени нагрева до температуры воспламенения, можно получить верхнюю оценку для скорости распространения волны горения по засыпке. Для диспергированной смеси насыпной плотности относительная пористость равна  $72 \%$  (см. таблицу). Следовательно, при толщине частиц диспергированной смеси  $10 \text{ мкм}$  в рамках модели, используемой для расчетов [10], расстояние между слоями (диспергированными частицами) можно принять равным удвоенной толщине частиц, т. е.  $20 \text{ мкм}$ . Таким образом, за время  $\Delta t$  фронт смещается на  $30 \text{ мкм}$ . Разделив  $30 \text{ мкм}$  на  $\Delta t$ , получим скорость распространения фронта при лучистом механизме теплообмена, которая равна  $0.12 \text{ см}/\text{с}$ , что более чем на порядок меньше экспериментально определенной скорости горения (см. рис. 4). На основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что лучистый механизм теплообмена не может обеспечить наблюдаемую в экспериментах скорость горения. Для такой же модели пористой среды с теми же геометрическими и теплофизическими характеристиками найдем значение потока тепла  $q_c$  при кондуктивном механизме теплообмена между слоями:

$$q_c = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta X}. \quad (5)$$

Подставляя в (5) значения коэффициента теплопроводности воздуха  $\lambda$ , перепада температуры между слоями  $\Delta T = 1300 \text{ К}$  и расстояния между слоями  $\Delta X = 20 \text{ мкм}$ , получаем

$$q_c = 546 \text{ Дж}/(\text{с} \cdot \text{см}^2). \quad (6)$$

Отметим, что в этом случае значение  $\Delta T$  принималось таким же, как при вычислении потока тепла от слоя к слою при лучистом теплообмене  $q_{1,2}$  в момент достижения нижней пластины температуры воспламенения.

Из сравнения  $q_c$  и  $q_{1,2}$  следует, что распространение волны горения в засыпке из диспергированной смеси определяется кондуктивным теплообменом между частицами, так как  $q_c$  на порядок больше  $q_{1,2}$ . Поэтому наиболее вероятной причиной увеличения скорости горения при переходе от прессованных образцов к образцам насыпной плотности является тормозящее действие примесных газов на горение прессованной смеси вследствие более высокой плотности

и низкой газопроницаемости. Увеличение количества примесных газов в процессе диспергирования смеси Ni + Al, а также их сильное влияние на скорость горения показано в [7].

В заключение вернемся к обсуждению механизма воспламенения насыпных образцов из диспергированной смеси потоком тепла от сгоревшего прессованного образца в модельных экспериментах, описанных выше. Расчеты по формулам (1) и (5) показывают, что в этом случае воспламенение диспергированного порошка происходит за счет лучистого потока тепла, так как из-за большого расстояния между прессованным образцом и засыпкой (4.5 мм) кондуктивный поток тепла становится в 225 раз меньше, чем значение (6), и на порядок меньше лучистого потока тепла. Отметим, что в соответствии с (1) значение лучистого потока тепла остается без изменений.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что линейные скорости горения активированной и диспергированной смесей насыпной плотности равны и в десять раз выше скорости исходной смеси, а скорость горения прессованных образцов активированных смесей максимальна и почти в два раза выше, чем у диспергированной и исходной.

2. Установлено, что в отличие от исходной смеси линейная скорость горения прессованных образцов диспергированной смеси меньше, чем образцов насыпной смеси, что противоречит положениям кондуктивной теории горения.

3. На основе равенства массовых скоростей горения смесей насыпной плотности и прессованной, а также по результатам специально проведенных экспериментов показана принципиальная возможность распространения волны горения за счет лучистого механизма в диспергированной смеси Ni + Al насыпной плотности.

4. Проведенные расчеты выявили, что для диспергированной смеси насыпной плотности лучистый теплообмен не обеспечивает наблюдаемых скоростей горения, а основным механизмом передачи тепла является кондуктивный теплообмен.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Фундаментальные** основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Е. Г. Аввакумова. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. — (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 19).
2. **Корчагин М. А., Ляхов Н. З.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механически активированных смесей // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 73–78.
3. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б., Шарафутдинов М. Р., Барнинова А. П., Ляхов Н. З.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 60–68.
4. **Kochetov N. A., Vadchenko S. G.** Mechanically activated SHS of NiAl: effect of Ni morphology and mechanoactivation conditions // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2012. — V. 21, N 1. — P. 55–58.
5. **Mukasyan A. S., White J. D. E., Kovalev D., Kochetov N., Ponomarev V., Son S. F.** Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al–Ni system: Influence of mechanical activation // Physica B. — 2010. — V. 405, N 2. — P. 778–784.
6. **Vadchenko S. G., Boyarchenko O. D., Shkodich N. F., Rogachev A. S.** Thermal explosion in various Ni–Al systems: effect of mechanical activation // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2013. — V. 22, N 1. — P. 60–64.
7. **Кочетов Н. А., Сеплярский Б. С.** Зависимость скорости горения от размера образца в системе Ni + Al // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 49, № 4. — С. 29–35.
8. **Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А.** Экспериментальное исследование горения «безгазового» гранулированного состава Ti + 0.5C в спутном потоке аргона и азота // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 55–63.
9. **Мержанов А. Г., Мукасян А. С.** Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007.
10. **Кришеник П. М., Шкадинский К. Г.** Эстафетный режим горения гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 70–77.
11. **Михеев М. А.** Основы теплопередачи. — М.: Госэнергоиздат, 1956.
12. **Найбороденко Ю. С., Филатов В. М.** Исследование зажигания гетерогенной системы никель — алюминий потоком лазерного излучения // Физика горения и взрыва. — 1995. — Т. 31, № 6. — С. 20–27.

Поступила в редакцию 12/V 2015 г.,  
в окончательном варианте — 15/VII 2015 г.