

УДК 536.46

# ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СМЕСИ Ti + 2B НА ГОРЕНИЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ И ЛЕНТОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ

Н. А. Кочетов, С. Г. Вадченко

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
kolyan\_kochetov@mail.ru

Исследована зависимость скорости горения цилиндрических и пленочных образцов от времени активации смеси Ti + 2B. Для цилиндрических образцов проведено сравнение горения образцов из смеси, активированной в аргоне, и смеси, активированной в воздухе. Скорости их горения практически не отличаются. Показано, что скорость горения цилиндрических образцов непрерывно возрастает при увеличении времени активации. Скорость горения пленок практически не меняется при увеличении времени активации до 4 мин, затем резко возрастает и превышает в два раза скорость горения цилиндрических образцов. Для используемых порошков титана и бора при активации в воздушной среде время достижения максимальной скорости горения смеси составляет 7 мин, в среде аргона — 5 мин, при большем времени активации происходит образование продукта. Наблюдаемые в работе закономерности горения могут быть объяснены с позиций конвективно-кондуктивной модели распространения волны горения.

Ключевые слова: СВС, механическая активация, механизм и скорость горения, конвективно-кондуктивная модель горения.

DOI 10.15372/FGV20150410

## ВВЕДЕНИЕ

Смеси титана с бором, характеризующиеся высокой скоростью и малым критическим диаметром горения прессованных образцов, используются в различных пиротехнических устройствах. Основные закономерности горения неактивированных смесей титана с бором были исследованы в работах [1–3]. В последнее время с использованием пленок из прокатанных смесей Ti + 2B разрабатываются методы получения неразъемных соединений (пайка, сварка), а также устройства для воспламенения различных составов [4, 5], которые требуют более высокой скорости горения, чем реализуется при обычном смешении. Одним из способов, позволяющих увеличить скорость горения, является механическая активация (МА) [6]. Цель данной работы — исследование условий активации смесей Ti + 2B (времени активации и газовой среды, в которой она проводится), а также влияния размера образцов на скорость их горения.

## ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовали порошок титана марки ПТМ и порошок бора черный, аморфный. Распределение частиц титана по размеру в порошке определяли по стандартной методике на приборе MicroSizer 201. Порошки для получения исходной смеси Ti + 2B в заданном количестве перемешивали в керамической ступке. Механическую активацию порошковой смеси Ti + 2B проводили в механоактиваторе АГО-2 при ускорении 90g в аргонной и в воздушной средах, соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20/1. Продолжительность МА варьировалась от 30 с до 6 мин в аргоне и до 8 мин в воздухе. Время активации увеличивали вплоть до получения продукта реакции в ходе МА (механохимический синтез).

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка Ti + 2B, прошедшего механическую активацию, выполнялся на дифрактометре АДП-2 в схеме фокусировки по Бреггу — Брентано на медном излучении. Анализируемый порошок наносился на стандартную кювету из плавленного кварца. Регистрация дифракционной картины выполнялась в угловом интервале  $20 \div 80^\circ$ .

Из смесей Ti + 2B прессовали цилиндрические образцы диаметром 10 мм высотой 19 мм. Масса образца из исходной смеси равнялась

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00751).

© Кочетов Н. А., Вадченко С. Г., 2015.

2.5 г, из активированной смеси — 3 г. Относительная плотность образцов из исходной смеси составляла  $\rho = 0.45 \div 0.49$ , из активированных смесей —  $\rho = 0.55 \div 0.57$ . Различие в плотности смесей и массе образцов было обусловлено тем, что в результате активации смеси образуются плотные композитные частицы, не имеющие зазора между составляющими их слоями. Горение образцов изучали в среде аргона при давлении 1 атм. Схема экспериментов показана на рис. 1. Горение цилиндрического образца инициировали с верхнего торца образца вольфрамовой спиралью. Такая схема проведения эксперимента (в предположении, что удлинение образца происходит за фронтом горения) позволяет считать наблюдаемую скорость истинной. Для одновременного инициирования по всей поверхности торца образца между ним и спиралью помещали промежуточную поджигающую таблетку из аналогичного состава Ti + 2В. Процесс горения записывали на видеокамеру и по видеозаписи определяли скорость горения. Ее измеряли в центральной части образца, чтобы исключить влияние инициирующей таблетки и подложки. Погрешность измерения скорости горения не превышала 10 %.

Кроме того, из смесей, активированных в среде воздуха, методом прокатки в вальцах были получены тонкие пленки, из которых вырезали ленты шириной 8 мм. Все ленты разрезали на 6–8 отрезков длиной 5 см, измеряли скорость их горения. Для этого использовали

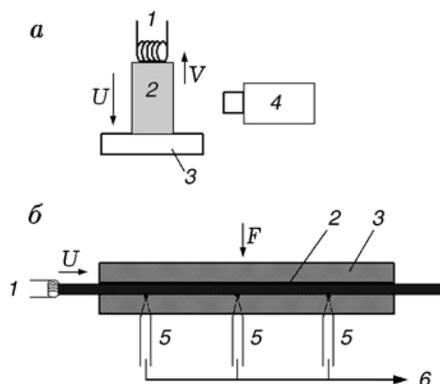


Рис. 1. Схемы проведения экспериментов с цилиндрическими (а) и пленочными (б) образцами:

1 — инициатор, 2 — образец, 3 — подставка, графитовые пластины, 4 — видеокамера, 5 — термопары, 6 — компьютер

три термопары, касающиеся ленты на расстоянии 1 см друг от друга (рис. 1, б). Сигналы от термопар записывались на компьютер. Скорость горения определяли как отношение расстояния между термопарами к времени прохождения волны горения между ними. Таким образом, на каждом отрезке ленты определялась средняя скорость по результатам двух измерений. В экспериментах лента прижималась к основанию, в котором находились термопары, графитовой пластиной с давлением 10 кПа. Это не давало ленте удлиняться в ходе горения и позволяло считать измеряемую скорость горения истинной. В то же время при этой нагрузке толщина пленки в ходе горения увеличивалась, за счет чего перед фронтом горения образовывался зазор, через который могли выходить газы. Следует отметить, что при одинаковом начальном зазоре между валками толщина пленок, получаемых прокаткой, и их плотность меняются в зависимости от времени активации, что связано с изменением размера, формы частиц, их фрикционных свойств и т. д. Поэтому получить методом прокатки пленки одинаковой толщины и плотности из исходной и активированной смеси не удалось, и их толщина и относительная плотность при увеличении времени активации возрастали соответственно от 200 мкм ( $\rho = 0.54$ , исходная смесь) до 320 мкм ( $\rho = 0.74$ , активация 7 мин).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показана гистограмма распределения частиц исходного титана по размерам, а на рис. 3, а — характерный вид частиц, имеющих дендритную структуру. В результате механической активации смеси частицы титана

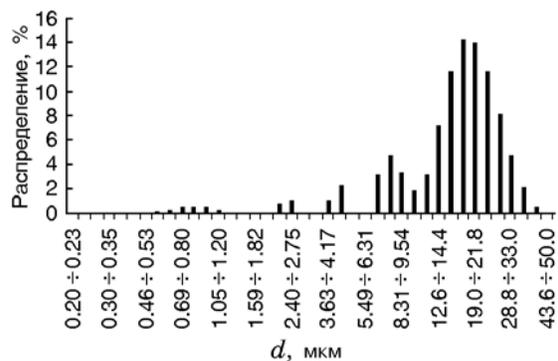


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц титана ПТМ по размерам

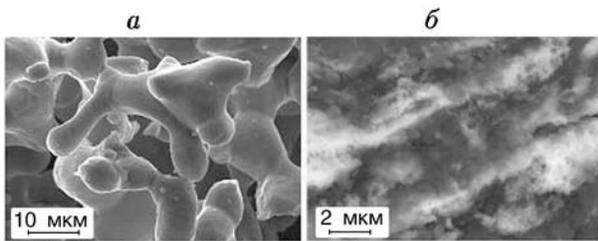


Рис. 3. Фотографии исходных частиц титана (а) и фрагмент композитной частицы (б) из активированной смеси Ti + 2B:

светлые слои — титан, серые округлые частицы между слоями — бор

дробятся, сплющиваются и формируют с бором композитные частицы, в структуре которых чередуются слои бора и титана (рис. 3, б). Размер композитных частиц превосходит размер исходных частиц титана, а толщина слоев титана и бора меньше размера частиц титана. Таким образом, при МА площадь контакта реагентов и плотность смеси увеличиваются. Зависимость скорости горения цилиндрических образцов  $u_c$  из смесей, активированных в аргоне и воздухе, от времени активации  $t_{МА}$  приведена на рис. 4. Каждая точка представляет собой среднее значение по результатам двух-трех экспериментов. Как видно из рисунка, скорость горения возрастает с увеличением времени активации в аргоне и воздухе. При активации в воздушной среде критическое время активации, приводившее к механохимическому синтезу, составляло 8 мин, при активации в аргоне — 6 мин. При достижении критического

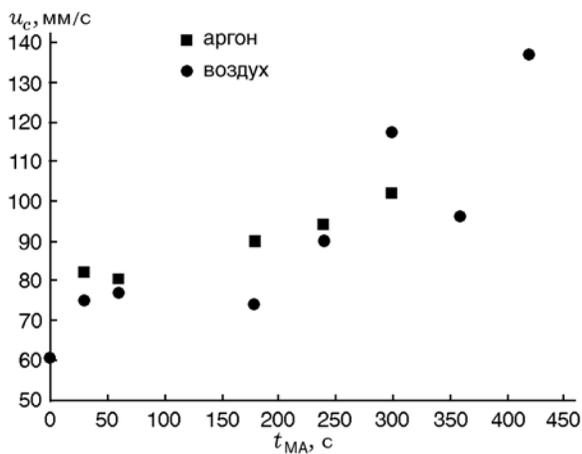


Рис. 4. Зависимость скорости горения цилиндрических образцов из смеси Ti + 2B, активированной в аргоне и воздухе, от времени активации

времени в барабане происходит механохимический синтез и образуется конечный продукт реакции TiB<sub>2</sub>. Причиной увеличения критического времени активации в воздушной среде может быть быстрое окисление образующихся при активации ювенильных поверхностей на частицах титана. При активации в аргоне окисление не происходит, «чистые» поверхности титана и бора вступают в непосредственный контакт, что приводит к более быстрому началу взаимодействия.

Анализ рентгенограмм смесей Ti + 2B после механической активации не выявил наличия продуктов реакции при времени активации меньше критического. При критическом времени активации на рентгенограммах смеси наблюдался лишь продукт реакции диборид титана, пики титана отсутствовали.

Скорость горения смеси, активированной в аргоне, практически не отличается от скорости горения смеси, активированной в воздушной среде. Независимость скорости горения от газовой среды, в которой проводится активирование, можно объяснить малым свободным объемом барабана, около 100 см<sup>3</sup>. Количество кислорода и азота, содержащихся в этом объеме при заполнении барабана воздухом, достаточно для образования не более 5 % оксидов и нитридов титана. Но температуры, развиваемые при МА смесей титана с бором, не превышают 50 °С, поэтому реальное количество оксидов может быть еще меньше, и его будет достаточно только для формирования тонкой пленки на поверхности композитных частиц. Рост скорости горения образцов при увеличении времени активации обусловлен, по крайней мере, двумя причинами — изменением активности смеси и изменением плотности образца. Увеличение плотности образца от 0.45 до 0.45 ÷ 0.57 приводит к дополнительному увеличению скорости и большему удлинению образца в ходе горения. Образцы из активированных смесей в процессе горения удлинялись гораздо сильнее, чем образцы из исходной смеси. При времени активации, близком к критическому, происходят разрыв образцов и их диспергирование на множество фрагментов. Это связано с увеличением скорости горения и, соответственно, скорости выделения газифицирующихся примесей и адсорбированных газов. Можно также предположить, что разрыв образцов связан с повышением количества примесных газов при увеличении длительности активации.

Одним из важных фактов, наблюдавшихся в работах по изучению горения системы титан — бор, является очень малая для твердофазных гетерогенных систем толщина образцов, при которой еще возможен самораспространяющийся режим реакции. Это позволило исследовать зависимость скорости горения тонких лент, полученных прокаткой из смесей, активированных в воздушной среде, от времени активации (рис. 5).

Обращает на себя внимание следующий факт: при небольшом времени активации смеси (до 4 мин) скорость горения лент из активированной смеси меньше, чем скорость горения лент из исходной смеси, и лишь при времени активации 4 мин и более она становится больше скорости горения лент из неактивированной смеси. Здесь, по-видимому, нужно принять во внимание три фактора, по-разному влияющие на скорость горения лент с увеличением времени активации смеси. Первый фактор, увеличивающий скорость горения лент, связан с возрастанием плотности активированной смеси по сравнению с неактивированной. Второй фактор, также увеличивающий скорость, связан с ростом поверхности контакта между исходными компонентами в смеси и с ростом активности смеси. И третий фактор, уменьшающий скорость горения лент, обусловлен тем, что с увеличением времени активации возрастает толщина лент. Это приводит к повышению давления примесных газов, выделяющихся перед фронтом горения, следствием чего, в соответствии с выводами конвективно-кондуктивной модели горения, является умень-

шение скорости горения [9].

При небольшом времени активации (меньше 4 мин), по-видимому, доминирует третий фактор, и лишь при достаточно длительном времени активации (4 мин и более) преобладает влияние первых двух факторов.

Для исходной смеси и смеси, активированной менее 3 мин, разброса значений скорости горения (по результатам 12 ÷ 16 измерений) практически нет (среднеквадратичное отклонение 1.5 мм/с). При увеличении времени активации разброс результатов растет, и при  $t_{\text{МА}} = 7$  мин среднеквадратичное отклонение составляет 54 мм/с. Для объяснения этого явления может быть предложен следующий механизм реакции. Так как лента зажата между пластинами, не позволяющими ей удлиняться, то такое увеличение разброса результатов связано, по-видимому, с прорывом горячих газов из зоны реакции в направлении движения волны горения. Горячие газы могут не только прогреть ленту, но и переносить горящие частицы и поджигать ее перед фронтом. С ростом времени активации и увеличением газовой выделенности нестабильность горения усиливается. При  $t_{\text{МА}} < 3$  мин количества выделяющихся газов недостаточно для реализации такого механизма реакции, поскольку большая их часть уходит через боковые поверхности лент и зазор, образующийся при горении между лентой и графитовыми пластинами. Рост скорости горения и, соответственно, скорости выделения газов в этом интервале времени незначителен. При дальнейшем увеличении времени активации происходит ускорение горения как за счет образования композитных частиц и увеличения контактной поверхности между реагентами, так и за счет повышения плотности лент и скорости выделения газов. В случае используемых в работе цилиндрических образцов длина фильтрации выделяющихся газов на порядок больше. Это приводит к тому, что скорость горения цилиндрических образцов меньше скорости горения лент. Зависимость отношения скорости горения лент к скорости горения цилиндрических образцов от времени активации показана на рис. 6. Максимальные значения отношения скоростей наблюдаются для образцов из исходной смеси и из смеси, активированной вблизи предельного времени активации, после которого происходит механосинтез. В промежуточной области скорость горения лент незначительно превы-

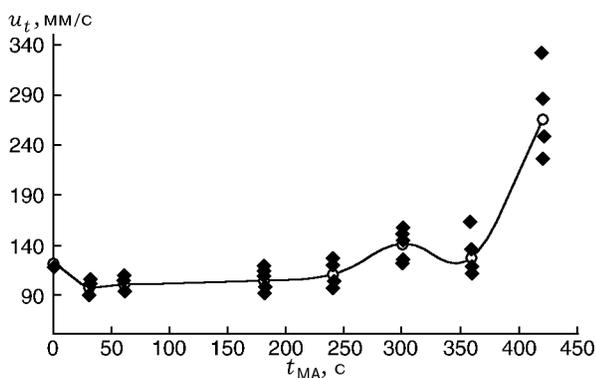


Рис. 5. Зависимость

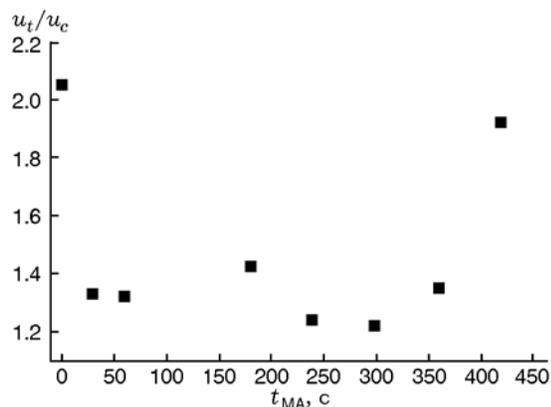


Рис. 6. Отношение скорости горения лент к скорости горения цилиндрических образцов

шает скорость горения цилиндрических образцов. Увеличение скорости горения при уменьшении толщины образца из смеси Ti + 2B впервые обнаружено в работе [7]. В [8] было показано, что скорость горения порошка смеси Ti + 2B, помещенного между двумя кварцевыми пластинками, увеличивается в семь раз при уменьшении толщины слоя от 10 до 2 мм. Авторы [8] предложили механизм, согласно которому к увеличению скорости горения приводит улучшение контакта между реагентами вследствие невозможности расширения зажатых между пластинами плоских образцов при газификации примесей. В нашей работе показано, что для механически активированных смесей максимальная скорость горения лент в два раза превышает скорость горения цилиндрических образцов. Этот результат может быть объяснен конвективно-кондуктивным механизмом переноса тепла, предложенным в [9]. Согласно этому механизму увеличение скорости горения обусловлено тем, что газы, выделяющиеся перед фронтом горения, при уменьшении диаметра быстрее удаляются из зоны прогрева и не препятствуют движению в нее расплава из зоны горения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среда, в которой проводилась механическая активация, не влияет на скорость горения цилиндрических образцов, но влияет на критическое время активации, приводящее к механохимическому синтезу. В среде аргона механохимический синтез происходит быстрее, чем на воздухе.

Увеличение скорости горения тонких лент

по сравнению с цилиндрическими образцами показывает, что для механически активированных смесей сохраняются те же закономерности горения, что и для обычных смесей, и они могут быть объяснены конвективно-кондуктивным механизмом переноса тепла. Вместе с тем, относительно небольшое увеличение скорости горения лент может быть объяснено значительно большей скоростью выделения газов, которые не успевают полностью отводиться из лент при используемой методике измерения скорости.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Hardt A. P., Phung P. V.** Propagation of gasless reactions in solids — I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rate // *Combust. Flame.* — 1973. — V. 21, N 1. — P. 77–89.
2. **Hardt A. P., Holsinger R. W.** Propagation of gasless reactions in solids — II. Experimental study of exothermic intermetallic reaction rate // *Combust. Flame.* — 1973. — V. 21, N 1. — P. 91–97.
3. **Merzhanov A. G.** Regularities and mechanism of pyrotechnic titanium-boron mixtures // 4th Symp. on Problems Connected with the Stability of Explosives, Molle, Sweden, May 31–June 2, 1976. — P. 381–401.
4. **Вадченко С. Г., Рогачев А. С.** Способ получения многослойных энерговыделяющих пленок для неразъемного соединения материалов: пат. RU 2 479 382 C1. — Оpubл. 20.04.2013. Бюл. № 11.
5. **Вадченко С. Г., Рогачев А. С., Боярченко О. Д., Кулагин Ю. А.** Способ получения многослойной ленты для тепловыделяющего элемента: пат. RU 2 499 907 C1. — Оpubл. 27.11.2013. Бюл. № 33.
6. **Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий** / отв. ред. Е. Г. Аввакумов. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
7. **Филоненко А. К., Бунин В. А., Вершинников В. И.** Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов // *Хим. физика.* — 1982. — № 2. — С. 259–264.
8. **Пономарев М. А., Щербаков В. А., Штейнберг А. С.** Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан — бор // *Докл. АН.* — 1995. — Т. 340, № 5. — С. 642–645.
9. **Сеплярский Б. С.** Природа аномальной зависимости скорости горения «безгазовых» систем от диаметра // *Докл. АН.* — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.

Поступила в редакцию 6/III 2014 г.