

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЖИГАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ — АЛЮМИНИЙ ПОТОКОМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ю. С. Найбороденко, В. М. Филатов

*Томский филиал Института структурной макрокинетики РАН,  
634050 Томск*

Экспериментально исследовано зажигание гетерогенной системы никель — алюминий потоком лазерного излучения. Измерены характеристики зажигания в зависимости от величины падающего потока, диаметра, высоты, пористости образцов. Установлено, что процесс зажигания никель-алюминиевых составов из высокодисперсных порошков определяется твердофазным взаимодействием исходных реагентов.

Исследование процесса зажигания гетерогенных систем с тугоплавкими продуктами реакции, проведенное ранее, выявило целый ряд особенностей по сравнению с зажиганием порохов, взрывчатых веществ и твердых топлив. Так, в [1] для составов металл — металлоид наблюдались значительно более высокие величины основных характеристик зажигания — времени задержки, температуры и энергии. При плотности лучистой энергии  $\sim 1$  Вт/мм<sup>2</sup> температура зажигания  $T_3$  систем Nb + 0,5 N<sub>2</sub> и Ti + C равна соответственно 1563 и 1393 К, что гораздо ниже температур плавления образующихся продуктов и исходных компонентов:  $T_{пл}^{Ti} = 1950$  К,  $T_{пл}^{Nb} = 2741$  К [2].

Таким образом, в данном случае процесс инициирования обусловлен, по-видимому, твердофазным взаимодействием исходных реагентов. Наряду с этими результатами в работе [3] инициирование реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системах металл — металлоид осуществлялось мощным импульсным излучением лазера плотностью потока до 55 Вт/мм<sup>2</sup>, что на 1–2 порядка превосходило плотности потоков, использованных в [1, 2]. При этом инициирование СВС-реакций сопровождалось уже плавлением реагентов в образцах, которые имели толщину всего 1,5–3 мм.

При анализе процессов зажигания в [4] показано, что зависимость времени задержки от величины теплового потока при постоянной температуре определяется коэффициентом

$$K_q = \left( \frac{\partial \ln t_3}{\partial \ln q} \right)_{T_n},$$

где  $t_3$  — время задержки зажигания (с);  $q$  — плотность теплового потока (Вт/мм<sup>2</sup>). Абсолютная величина  $K_q > 2$ , что больше максимального значения, предсказанного классической теорией зажигания [5]. Было высказано предположение, что причина этого — тепловые потери излучением с торцевой поверхности образцов.

В работе [6] с использованием модели диффузионно-контролируемой реакции получены выражения, позволившие вычислить энергию зажигания различных гетерогенных систем и сравнить ее с экспериментально измеренными. Для большинства систем совпадение оказалось вполне удовлетворительным. Исключение составила система никель — алюминий, для которой вычисленное значение энергии зажига-

ния  $\sim (3,6-5,0) \cdot 10^{11}$  кал/см<sup>2</sup> никак не согласуется с экспериментальными данными.

В [7] при исследовании горения никель-алюминиевых фольг обнаружено, что реакция взаимодействия в данном случае начинается и горение фольг реализуется при температуре, превышающей температуру плавления никеля 1726 К. Ранее в исследованиях по тепловыделению в смесях порошков никеля и алюминия [8-11] показано, что критические условия теплового взрыва в этой системе достигаются в твердом состоянии, т. е. при температурах ниже температуры плавления алюминия и температуры эвтектики (913 К).

В настоящей работе экспериментально исследовалось зажигание гетерогенной системы никель — алюминий, интерес к которой связан с возможностью ее широкого использования. Закономерности и механизмы горения этой системы подробно исследованы ранее в [12-15].

Зажигание осуществляли лазером ЛАТУС-31 предельной мощностью до 2 кВт и длиной волны 10,6 мкм. Мощность падающего потока измерялась калориметром. Плотность теплового потока рассчитывалась по формуле  $q = W/S$ , где  $W$  — мощность,  $S$  — площадь пятна, а ее изменение осуществляли посредством перемещения фокусирующей линзы или подвижной подставки, на которой устанавливался образец. Основные характеристики процесса зажигания — время задержки  $t_3$  и температуру зажигания  $T_3$  — определяли по общепринятой методике исследования процессов зажигания [1, 2], используя временную зависимость температуры поверхности образца, регистрируемой осциллографом Н-117, с помощью хромель-алюмелевой термопары диаметром сая 50 мкм. Зажигание проводили на воздухе и в инертном газе. Как показал химический анализ, массовое содержание кислорода в поверхностном слое образцов, сгоревших на воздухе, незначительно ( $0,3 \div 0,5\%$ ) и практически совпадает с концентрацией кислорода в образцах, воспламененных в инертном газе (аргоне) —  $0,2 \div 0,3\%$ .

В экспериментах использовали высокодисперсные порошки никеля ПНК1Л5 (основная фракция  $\leq 10$  мкм) и алюминия АСД-4 (основная фракция  $\leq 15$  мкм). Порошки смешивались в соотношении Ni — 0,3149 Al (стехиометрия NiAl). Скорость горения этого состава максимальна в зависимости от содержания алюминия, а продукт горения однофазен [12]. Прессование проводили в разборных прессформах диаметром 3-15 и высотой 2-15 мм. Пористость исследуемых образцов после термовакуумной обработки при температуре 570 К составляла 20-50%. Образцы, подвергнутые лазерному воздействию, но не доведенные до зажигания, анализировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в медном излучении.

Для исключения влияния на процесс зажигания тепловых потерь через боковую поверхность и подставку [2] исследованы зависимости характеристик зажигания от геометрических размеров (рис. 1). Вид кривой 3

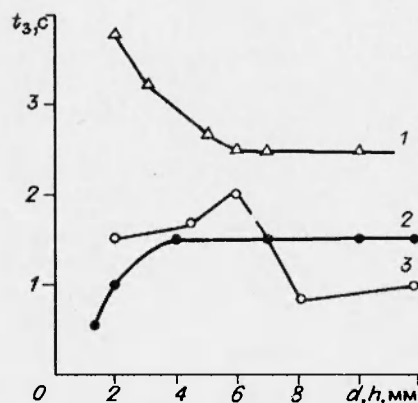


Рис. 1. Зависимость времени задержки зажигания от диаметра (1) и высоты образцов (2, 3).

1 —  $q = 3,2$  Вт/мм<sup>2</sup>,  $h = 10$  мм; 2 —  $q = 7,2$  Вт/мм<sup>2</sup>,  $d = 10$  мм; 3 —  $q = 10,8$  Вт/мм<sup>2</sup>,  $d = 10$  мм; пористость образцов 40%; 2 — с термовакуумной обработкой. 3 — без обработки.

необычный. При зажигании образцов высотой  $h \gtrsim 6$  мм происходит «отстрел» их торцевой части толщиной 1–3 мм и зажигание реализуется в тонком прогревом слое. Как показали дальнейшие исследования, вид зависимости  $t_3(h)$  меняется после предварительной термовакuumной обработки исходных образцов (рис. 1, 2). Это свидетельствует о существенном влиянии на процесс зажигания газов, сорбированных на поверхности исходных компонентов. Ранее подобное явление отмечалось при горении СВС-систем с аморфными компонентами [16]. Механизм этого влияния, по-видимому, заключается в том, что сорбированные газы, расширяясь во фронте реакции, нарушают сплошность образцов и разрушают контакты между частицами реагентов. Поэтому все дальнейшие исследования проводили на образцах, подвергнутых термовакuumной обработке.

Из рис. 1 видно, что с увеличением диаметра  $d$  и  $h$  наступает насыщение при  $d, h > 6$  мм. Поэтому в экспериментах использовались образцы диаметром и высотой 10 мм.

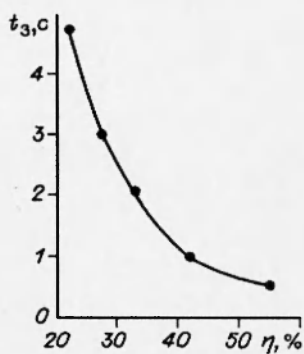


Рис. 2. Зависимость времени задержки от пористости образцов.  $q = 6,4$  Вт/мм<sup>2</sup>.

В работе исследовали влияние пористости  $\eta$  на время задержки зажигания (рис. 2). Одновременно проводили фоторегистрацию процесса выхода фронта горения на стационарный режим. Наряду с обычными фоторегистрограммами (рис. 3, а), получались фоторегистрограммы, дающие дугообразную зацветку (рис. 3, б), что свидетельствовало о зажигании в глубине образцов, на некотором расстоянии от поверхности. Такой характер зажигания наблюдался в основном на образцах с  $\eta > 40\%$ . Поэтому исследования проводили на образцах с  $\eta = 40\%$ . Эти результаты получены при одном значении плотности потока и могут быть связаны с особенностями иницирования излучением.

Зависимости температуры и времени задержки от плотности падающего потока представлены на рис. 4. Видно, что величина  $t_3$  с ростом  $q$  убывает с разной скоростью в различных диапазонах  $q$ . Коэффициент  $K_q$  изменяется от  $-2,4$  при малых  $q$  до  $-1,8$  при больших значениях  $q$ .

Полученная экспериментальная зависимость  $T_3(q)$  показывает, что росту ее с увеличением плотности потока, как предсказывает теория [4], предшествует снижение. Минимальное значение  $T_3 = 750$  К соответствует  $q \approx 6$  Вт/мм<sup>2</sup>. Аналогичный характер зависимости характеристик зажигания от плотности падающего потока получен и на образцах с  $\eta = 25\%$ . Различие заключалось лишь в том, что минимальная температура зажигания составляла 670 К и соответствовала  $q = 8,5$  Вт/мм<sup>2</sup>, при этом  $t_3 = 1,5$  с.

Результаты рис. 4 представляются неожиданными. Ранее подобное явление наблюдалось на системе Ti — С [2] и объяснялось авторами выносом углерода, уменьшающимся с увеличением плотности падающего потока. Однако в случае системы Ni + Al отсутствуют аморфные компоненты, что свидетельствует о другой причине этой особенности.

В данных экспериментах при использовании высокодисперсных порошков исходных реагентов значения  $T_3$  во всем диапазоне изменения  $q$  оказались ниже температуры плавления алюминия и эвтектики. Эти результаты, как и полученные ранее на системах металл — металлоид [1, 2] при использовании потоков мощностью  $\sim 1$  Вт/мм<sup>2</sup>, показывают, что температуры зажигания лежат в области твердофазного взаимодействия. Об-

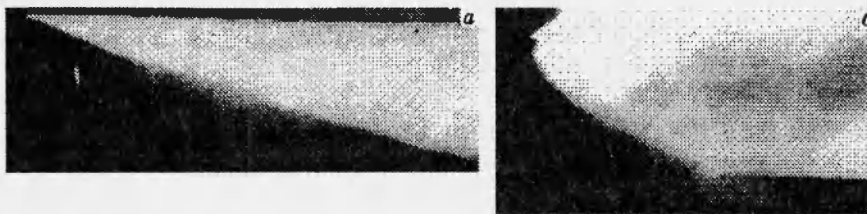


Рис. 3. Фоторегистрограммы процесса зажигания и горения смесей порошков Ni + Al.  
 $\eta = 40\%$  (а) и  $55\%$  (б).

наруживается согласие с данными работы [17], в которой измеренная температура инициирования реакции горения в системе Ni + Al (883–893 К) ниже эвтектической. Хотя в [17] это объясняется образованием метастабильной эвтектики, детальное исследование контактного плавления в этой системе [18] показало, что в эвтектических составах с интерметаллидами, каковой является и система Ni — Al, никаких метастабильных эвтектик не образуется, а температуры образования расплавов в зоне контакта систем с интерметаллидами в пределах точности измерений совпадают с температурами плавления сплавов соответствующего состава, т. е. температуры появления жидкой фазы при контактном плавлении соответствуют эвтектическим.

Все наблюдаемые случаи появления жидкой фазы при температурах якобы ниже эвтектической обусловлены образованием интерметаллидов в твердом состоянии и сопровождающим этот процесс тепловыделением, в результате которого температура контактирующих материалов повышается и достигает эвтектической, при которой и появляется жидкая фаза. Эта температура оказывается выше, чем температура окружающей среды, т. е. печи, в которой проводится отжиг и по которой обычно определяют температуру контактного плавления.

Подтверждением достоверности полученных экспериментальных значений температур зажигания служит их совпадение (при  $q \approx 1$  Вт/мм<sup>2</sup>) с данными по зажиганию смесей порошков никеля и алюминия лазерным излучением [19]. Для стехиометрического состава  $T_3 = 910$  К, что совпадает со значением, полученным в настоящих опытах при такой же плотности потока (см. рис. 4).

Так как процесс зажигания реализуется в твердой фазе, величина температуры зажигания (в исследованном диапазоне  $q$ ) определяется твердофазным взаимодействием порошков Al и Ni. Исследование процессов фазообразования на облучаемой поверхности до момента инициирования при  $q = 2 \div 4,7$  Вт/мм<sup>2</sup> и  $t = 4 \div 5,5$  с, проведенное дифрактометрическим методом, показало, что в поверхностном слое образуются алюминиды никеля. Причем на образце, облученном самым малым потоком, количество образующихся фаз больше, чем на образцах, облученных большими потоками, т. е. с ростом  $q$  количество фаз уменьшается.

Судя по интенсивности линий на дифрактограммах, на первоначаль-

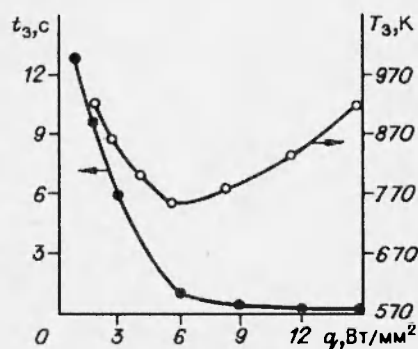


Рис. 4. Зависимость времени задержки и температуры зажигания от величины падающего потока.

ных этапах зажигания в основном появляются  $\text{NiAl}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Кинетика твердофазного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия, исследованная в изотермических условиях ( $T = 693 \text{ K}$ ) в работе [20], показала, что образование слоев  $\text{NiAl}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  вокруг частиц никеля происходит в первую очередь и обуславливается высокой подвижностью атомов алюминия в этих слоях.

При зажигании никель-алюминиевых образцов потоком лазерного излучения реализуются существенно неизотермические условия. Можно предположить, что процесс твердофазного взаимодействия никеля с алюминием в таких условиях зависит от  $q$  и требует отдельного исследования. Остается констатировать наблюдаемое уменьшение температуры зажигания с ростом величины падающего потока лазерного излучения и связать его с различным фазовым составом на поверхности образцов в момент зажигания.

Температура облучаемой поверхности образцов определяется не только теплофизическими свойствами алюминидов никеля и исходных компонентов, но и оптическими. Справочные данные по коэффициентам отражения алюминидов никеля отсутствуют, но из металлографического анализа известно, что они имеют разный цвет. Приблизленную оценку коэффициентов отражения излучения лазера поверхностью поджигаемого образца проводили следующим образом. По результатам распределения температур во времени на поверхности образцов, взятым из осциллограмм, рассчитывали энергию зажигания никель-алюминиевых составов  $Q_3$ , которая определялась, согласно [1], как

$$Q_3 = \int_0^{T_3} q_3(t) dt = c\rho \int_0^{h_{\text{пр}}} f(x) dx,$$

где  $f(x)$  — распределение температур по определяющей координате поджигаемой системы к моменту начала зажигания, которое бралось из осциллограммы;  $h_{\text{пр}}$  — предельная высота. Максимум температуры считали находящимся на поверхности. Предполагалось, что количество образующихся алюминидов никеля до момента зажигания мало. Последующая оценка степени превращения вещества в момент зажигания  $\eta_* = 1 - l^{-\gamma}$  [5] это подтвердила и дала значения  $\eta_* = 0,02 \div 0,05$  (здесь  $\gamma = \frac{RT_3^2}{E} \cdot \frac{c}{Q}$  — параметр выгорания). Зная энергию падающего потока  $Q_{\text{п}} = qt_3$  (где  $q$  — величина падающего потока, полученная по данным калориметрических измерений), определяли коэффициент отражения излучения лазера поверхностью образца

$$R_{\text{отр}} = (1 - Q_3/Q_{\text{п}}).$$

Значения  $R_{\text{отр}}$  менялись от 79 % при малых потоках до 77 % при  $q = 15 \text{ Вт/мм}^2$ .

На рис. 5 приведена зависимость отношения энергии зажигания к избытку энтальпии стационарной волны горения ( $\Delta H$ ) системы Ni — Al от плотности падающего потока. Избыток энтальпии оценивали по формуле [21]

$$\Delta H = \lambda(T_{\text{г}} - T_0)/u,$$

где  $T_{\text{г}} = 1911 \text{ K}$  — температура горения;  $T_0 = 298 \text{ K}$ ;  $u = 150 \text{ мм/с}$  — скорость горения;  $\lambda = 8 \text{ Вт/(м} \cdot \text{K)}$  — коэффициент теплопроводности (измерялся на установке ИТЛ-400). Получено  $\Delta H = 8,6 \cdot 10^5 \text{ Дж/м}^2$ . Как видно из рис. 5, зажигание может осуществляться как при  $Q_3/\Delta H > 1$ ,

так и при  $Q_3/\Delta H < 1$ , что может соответствовать различным режимам зажигания [22]. При отношении  $Q_3/\Delta H \approx 1$  величина энергии зажигания системы Ni — Al стехиометрического состава составляет 20 кал/см<sup>2</sup>.

Полученные экспериментально параметры зажигания и теплофизические характеристики исследуемой системы позволяют оценить кинетические параметры процесса зажигания. При этом учитываются следующие обстоятельства. Зажигание стехиометрического состава высокодисперсных порошков Ni + Al реализуется при температурах ниже температуры плавления и определяется твердофазным взаимодействием порошков Ni и Al. Так как рентгенофазовый анализ образцов, подвергнутых лазерному воздействию, но не доведенных до зажигания, показал образование интерметаллидов за счет твердофазного взаимодействия, было использовано уравнение, полученное в [4] для случая степенного (параболического) закона взаимодействия:

$$\ln \left[ \pi c^2 \rho^2 \tau_0^2 \frac{1 - T_H/T_3}{t_3 \cdot \frac{1}{T_3^2}} \right] = \ln Q^2 k_0 - \frac{E}{RT_3},$$

где  $\tau_0$  — размер частиц реагентов;  $c$  — теплоемкость;  $\rho$  — плотность;  $T_H$  — начальная температура;  $Q^2 k_0$  — предэкспонент;  $E$  — энергия активации.

Полученная в логарифмических координатах зависимость представлена на рис. 6 (здесь  $A$  — выражение в квадратных скобках). Расчетное значение энергии активации процесса зажигания составило  $37 \pm 7$  ккал/моль (151 кДж/моль), что хорошо совпадает с  $E = 135$  кДж/моль, полученным в [19] для зажигания стехиометрической смеси порошков Ni — Al лазерным излучением, и значением энергии активации процесса тепловыделения при твердофазном реагировании порошков никеля и алюминия (37 ккал/моль) [9] и соответствует энергии активации роста слоя алюминидов никеля при реакционной диффузии в твердом состоянии [10].

Таким образом, на основании полученных в работе результатов можно считать, что процесс зажигания потоком лучистой энергии гетерогенной системы Ni — Al, состоящей из высокодисперсных порошков, определяется взаимодействием исходных реагентов в твердом состоянии. Температуры зажигания при изменении падающего потока от 2 до 15 Вт/мм<sup>2</sup> оказываются ниже температуры плавления алюминия. Величина энергии зажигания этой системы составляет 20 кал/см<sup>2</sup>. Определенное значение энергии активации процесса зажигания составило  $37 \pm 7$  ккал/моль, что совпадает с энергией активации процесса реакционной диффузии в твердом состоянии в системе Ni — Al.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда

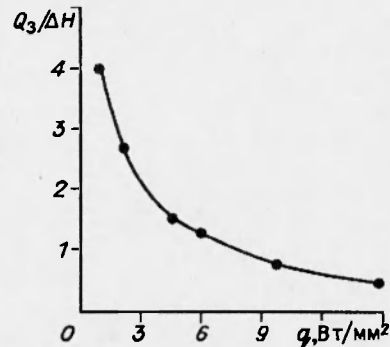


Рис. 5. Зависимость отношения энергии зажигания к избытку энтальпии стационарной волны горения от величины падающего потока.

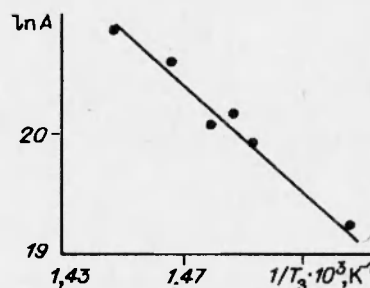


Рис. 6. Зависимость параметров зажигания от температуры.

фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4083).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Стовбун В. П., Кедрова Т. И., Барзыкин В. В.** Зажигание систем с тугоплавкими продуктами реакции // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8, № 3. С. 349–354.
2. **Барзыкин В. В., Стовбун В. П.** Исследование закономерностей зажигания гетерогенных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975. С. 274–283.
3. **Короткевич И. И., Хильченко Г. В., Полунина Г. П., Видавский Л. М.** Иницирование реакций СВС импульсным излучением лазера // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 5. С. 61–67.
4. **Стовбун В. П., Барзыкин В. В., Шкадинский К. Г.** Задача о зажигании постоянным тепловым потоком гетерогенных систем с конденсированными продуктами // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 2. С. 147–155.
5. **Вилюнов В. Н.** Теория зажигания конденсированных веществ. Новосибирск: Наука, 1984. С. 190.
6. **Phung P. V., Hardt A. P.** Ignition Characteristics of Gasless Reactions // Combust. Flame. 1974. V. 22, N 3. P. 323–335.
7. **Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A.** The propagation of a solid-state combustion wave in Ni–Al foils // J. Appl. Phys. 1989. N 10. P. 5039–5045.
8. **Найбороденко Ю. С., Итин В. И., Савицкий К. В.** Экзотермические эффекты при спекании смеси порошков никеля и алюминия // Изв. вузов. Физика. 1968. № 10. С. 27–35, 103–108.
9. **Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С.** Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и Al // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 3. С. 67–74.
10. **Найбороденко Ю. С., Итин В. И., Белозеров Б. П.** Природа фаз и кинетика реакционной диффузии в смеси порошков никеля и алюминия // Изв. вузов. Физика. 1973. № 11. С. 34–40.
11. **Philpot K. A., Munir Z. A., Half J. B.** An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 159–169.
12. **Найбороденко Ю. С., Итин В. И.** Исследование процесса безгазового горения смесей порошков разнородных металлов. I. Закономерности и механизм горения // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11, № 3. С. 343–353.
13. **Корчагин М. А., Александров В. В., Неронов В. А.** Фазовый состав промежуточных продуктов взаимодействия никеля с алюминием // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 14, вып. 6. С. 104–111.
14. **Александров В. В., Корчагин М. А.** О механизме и макрокинетике реакции при горении СВС-систем // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 5. С. 55–63.
15. **Итин В. И., Найбороденко Ю. С.** Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989. С. 214.
16. **Найбороденко Ю. С., Касацкий Н. Г., Лавренчук Г. В. и др.** Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем // Горение конденсированных и гетерогенных систем: Мат. VI Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Алма-Ата. 1980. / Черноголовка. 1980. С. 74–77.
17. **Гаврилов К. И., Любимой В. П.** Межфазное взаимодействие на границе твердая фаза — жидкость при контактном плавлении и его роль в процессах активации безгазового горения порошковых систем // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 4. С. 72–75.
18. **Савицкий А. П.** Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. Новосибирск: Наука, 1991. С. 184.
19. **Шиляев М. И., Борзых В. Э., Дорохов А. Р.** К вопросу о лазерном зажигании порошковых систем никель — алюминий // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 14–18.
20. **Касацкий Н. Г., Найбороденко Ю. С., Шкода О. А.** Структурные методы исследования кинетики твердофазного взаимодействия в смесях порошков

- никеля и алюминия // Порошковые материалы и покрытия: Сб. тез. III Регион. науч.-техн. конф. Барнаул. 1990. С. 58–59.
21. Шкадинский К. Г., Хайкин Б. И., Мержанов А. Г. Распространение пульсирующего фронта экзотермической реакции в конденсированной фазе // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 1. С. 19–28.
22. Струнина А. Г., Ваганова Н. И., Барзыкин В. В. Энергетический анализ процесса зажигания безгазовых систем волной горения // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 6. С. 835–845.

*Поступила в редакцию 5/1 1994 г.,  
в окончательном варианте — 9/1 1995 г.*

---