

стороны, она не может быть и менее 0,16, т. е. ниже концентрационного предела горения по данному компоненту (16 % объема системы). Это означает, что корреляция между скоростью горения и удельной поверхностью дисперсного бора может существовать только в композициях, где объемная концентрация В и окислителя лежит в пределах от 16 до 60 %. Если при этом в композиции присутствует третий компонент (в рассматриваемом случае ПММА), то его концентрация также не должна превышать порогового значения — 16 % объема.

На рис. 2 в координатах скорость горения — «свободная» удельная поверхность окисления бора приведены экспериментальные результаты по скорости горения составов на основе бора с кислородсодержащими окислителями (см. рис. 1). Эта графическая зависимость может быть описана прямой с высоким коэффициентом корреляции $R = 0,97$:

$$u = (4,0 + 18,8S_B) \text{ [мм/с]}.$$

Таким образом, предположение о ведущей роли суммарной («открытой») для прямого контакта с окислителем) реакционной поверхности и о наличии корреляции между скоростью горения и удельной поверхностью окисления бора оправдано, по крайней мере, при горении смесей бора на основе кислородсодержащих окислителей. Это позволяет в первом приближении прогнозировать скорость горения борсодержащих композиций по известным массовым концентрациям и удельным поверхностям их компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Charsley E. L., Hider J. A., Warrington S. B. // Proc. 11th int. pyrotechnics seminar, Colorado, 1986.
2. Charsley E. L., Laye P. G. et al. // Proc. 14th Int. pyrotechnics seminar, Jersey, 1989.
3. Фролов Ю. В., Пивкина А. Н., Никольский Б. Е. Влияние пространственной структуры реакционной среды на тепловыделение при образовании алюминидов никеля и циркония // ФГВ.— 1988.— 24, № 5.
4. Haller W. // J. Chem. Phys.— 1965.— 42, N 2.

г. Москва

Поступила в редакцию 28/III 1991

УДК 536.46

В. М. Филатов, Ю. С. Найбороденко

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ НИКЕЛЬ-АЛЮМИНИЕВЫХ ТЕРМИТОВ

Изучено горение никель-алюминиевых термитов. Рассчитаны адиабатические температуры горения и экспериментально исследовано влияние соотношения компонентов, пористости, дисперсности, давления на скорость горения. С использованием микрогермопарного метода исследована структура волны горения и определен фазовый состав продуктов взаимодействия. Установлено, что скорость горения определяется низкотемпературной областью волны горения (930—1670 К), в которой образуются промежуточные соединения — алюминиды никеля. Максимальные температуры горения, достигаемые в зоне догорания в результате окислительно-восстановительной реакции, на скорость распространения не влияют. Определен фазовый состав продуктов горения никель-алюминиевых термитов.

Алюмотермические смеси типа алюминий — окисел переходного металла горят с высокими тепловыми эффектами и температурами горения, они представляют несомненный интерес для пиротехники. Изучение закономерностей и механизма горения таких систем проводилось в основном на примере железоалюминиевых термитов [1, 2], для которых характерно горение с узкой зоной, лимитирующей стадией которой является диссоциация оксида железа, свидетельствующая о кинетическом режиме процесса. Однако проведенные исследования закономерностей горения никель-алюминиевых термитов [3] выявили некоторые особенности, связанные с возможностью образования алюминидов.

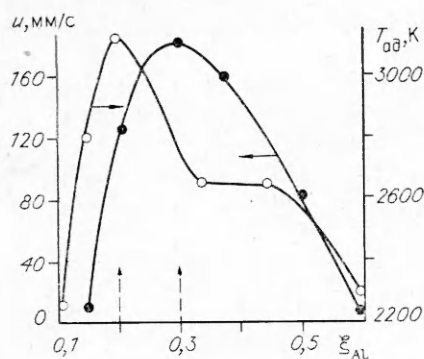


Рис. 1. Зависимость скоростей горения и адиабатических температур горения никель-алюминиевых термитов от соотношения исходных компонентов.

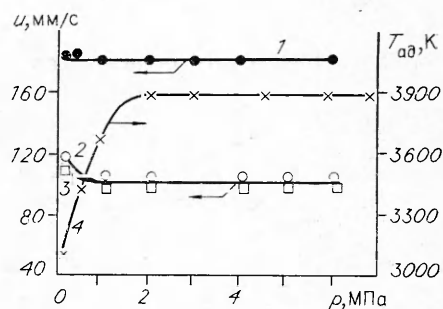


Рис. 2. Зависимость скоростей (1—3) и адиабатических температур (4) горения никель-алюминиевых термитов от давления внешней среды.
 ξ_{Al} : 1 — 0,3, 2—4 — 0,194; диаметр образцов, мм: 1, 3, 4 — 7, 2 — 10.

В настоящей работе ставилась задача выяснения причин этих особенностей путем изучения структуры волны горения с помощью микротермопар и сопоставления результатов термодинамического анализа с экспериментальными данными.

Для исследований использовали порошки алюминия АСД-4, закиси никеля марки Ч (ТУ-6-09-4125-75), из которых готовили смеси с различными соотношениями компонентов

$$\xi_{Al} = m_{Al} / (m_{Al} + m_{NiO}),$$

где m_{Al} , m_{NiO} — масса алюминия и закиси никеля исходной смеси. Порошки Al крупнее АСД-4 высевали из порошка ПА-1. Крупные частицы NiO получали путем спекания исходного порошка при температуре 1370 К. Для измерения температурных профилей использовали термопары ВР-5/ВР-20, прокатанные до толщины спая 40 мкм, аналогично [4]. Термопары запрессовывали поперек цилиндрического образца, а концы спая экранировали тонкими слоями из окиси магния.

Образцы сжигали в кварцевых трубках в бомбе постоянного давления в инертной атмосфере. Скорость горения измеряли методом фоторегистрации. Как показали контрольные эксперименты, скорость горения образцов с открытой поверхностью и помещенных в кварцевые трубки одинакова. Адиабатическую температуру $T_{ад}$ и равновесный состав продуктов горения рассчитывали методом оптимизации изобарно-изотермического потенциала.

Равновесные концентрации продуктов горения рассчитывали при различном соотношении исходных компонентов и давлении внешней среды. В качестве возможных продуктов горения рассматривали вещества, приведенные в [5], но с учетом образования алюминидов никеля. Результаты расчета адиабатических температур представлены на рис. 1. Максимум — 3140 К — соответствует $\xi_{Al} = 0,194$ (стехиометрия реакции $2Al + 3NiO \rightarrow 3Ni + Al_2O_3$). Это значение превышает температуру плавления окиси алюминия (2320 К), температуру кипения Al при атмосферном давлении (2700 К) и соответствует кипению никеля.

Высокое значение $T_{ад}$ приводит к распаду алюминидов никеля при взаимодействии исходных составов с $\xi_{Al} = 0,2 \div 0,38$. Учет образования алюминидов никеля в продуктах горения (а они, как показано дальше, действительно образуются в процессе горения) позволяет уточнить вклад в общее тепловыделение помимо окислительно-восстановительной реакции также реакции взаимодействия Al с Ni; при этом величина $T_{ад}$ получается на 300—600 К выше, чем при расчетах без учета образования алюминидов никеля.

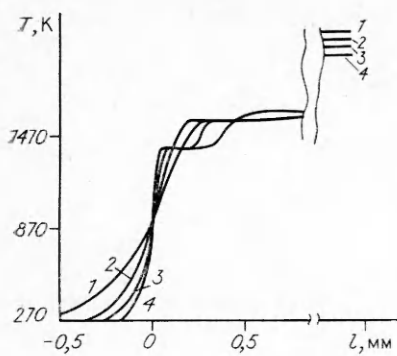


Рис. 3. Распределение температур по зонам волны горения состава Al — NiO, разбавленного Al_2O_3 в количестве: 1 — 0,43, 2 — 40, 3 — 36 и 4 — 30 %.

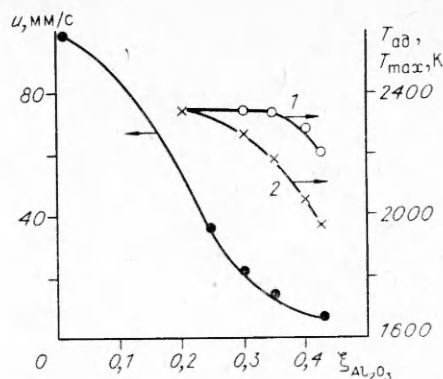


Рис. 4. Зависимости $T_{\text{ад}}(\xi_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ (1), $T_{\text{макс}}(\xi_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ (2) и $u(\xi_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ (3) никель-алюминиевых термитов ($\xi_{\text{Al}} = 0,194$) от разбавления окисью алюминия.

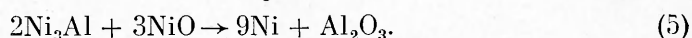
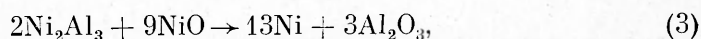
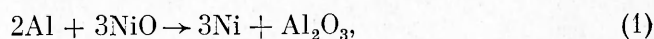
Экспериментальное исследование влияния соотношения компонентов на скорость процесса при давлении $p = 0,4$ МПа показало, что максимальной скоростью горения 180 мм/с обладает состав с $\xi_{\text{Al}} = 0,3$, а смеси с максимальной адиабатической температурой соответствует $u = 120$ мм/с (процесс горения в этой системе идет при $\xi_{\text{Al}} = 0,15 \div 0,6$). Из этого сопоставления следует постановка вопроса о ведущей стадии процесса.

Далее исследована зависимость $u(p)$ при $\xi_{\text{Al}} = 0,19$ и 0,3. Результаты представлены на рис. 2. Видно, что максимальная скорость ($\xi_{\text{Al}} = 0,3$) постоянна в интервале $p = 0,1 \div 6,0$ МПа. Состав с максимальным значением $T_{\text{ад}}(\xi_{\text{Al}} = 0,19)$ обнаруживает слабое уменьшение u в области $p = 0,1 \div 0,4$ МПа, а при больших p горит в безгазовом режиме. Таким образом, горение всех составов системы Al — NiO не обнаруживает зависимости $u(p)$, что обычно трактуется как свидетельство безгазового режима [1, 2]. Этот результат не находит объяснения, если предположить, что термит Al — NiO горит аналогично Al — Fe_2O_3 с узкой зоной, а величина u определяется $T_{\text{макс}}$. Приведенная на рис. 2 расчетная зависимость $T_{\text{ад}}(p)$ обнаруживает рост $T_{\text{ад}}$ при увеличении давления инертного газа до 2 МПа с 3410 до 3900 К, хотя скорость горения при этом не меняется.

Для выяснения вопроса об определяющей температуре, снимались температурные профили волны горения. Их удалось зафиксировать только для состава с $\xi_{\text{Al}} = 0,19$, разбавленного Al_2O_3 в количестве 30—43 %. В случае $\xi_{\text{Al}} = 0,3$ термонары из-за интенсивного взаимодействия с алюминием не успевали снять зону. На профилях, представленных на рис. 3, в низкотемпературной области наблюдаются изотермические площадки $T = 1400$ и 1670 К, соответствующие плавлению Ni_2Al_3 и Ni_3Al .

Наличие изотермических площадок свидетельствует о сложной химической природе превращения исходных компонентов в конечные продукты реакции — через образование промежуточных соединений (алюминидов никеля). Существенным оказывается то, что распространение фронта горения определяется тепловыделением в области 930 \div 1670 К. При этих температурах из-за низкой энергии активации (15 \div 20 ккал/моль [6]) реакции образования алюминидов никеля в режиме горения более предпочтительны «чистой» окислительно-восстановительной стадии. Необходимо отметить, что синтезу алюминидов никеля на начальных стадиях обязательно предшествует восстановление никеля. Процесс фазообразования в волне горения можно представить в виде

следующих реакций:



В пользу такого хода реакции свидетельствуют следующие обстоятельства. Интерметаллиды, образовываясь в низкотемпературной области волны горения, обеспечивают дополнительное тепловыделение. Опыты по изотермическому взаимодействию никеля с алюминием и окиси никеля с алюминием показали, что для этих систем температуры реакционного взаимодействия существенно различны. Для системы Ni—Al температура теплового взрыва ~ 620 К, а для термитной смеси 1200 К. К тому же, как показали эксперименты, алюминиды никеля, в частности Ni_2Al_3 , довольно активно реагируют с NiO. Порошок Al, покрытый окисной пленкой, обнаруживает меньшую активность по сравнению с порошкообразным соединением Ni_2Al_3 (это подтверждают, например, опыты по растворению порошков в соляной кислоте). Смесь состава $0,23\text{Ni}_2\text{Al}_3 + 0,77\text{NiO}$ горит со скоростью ~ 5 мм/с (соединение Ni_2Al_3 было измельчено и просеяно сквозь сито КСВ-800).

Максимальные температуры процесса определяются окислительно-восстановительной стадией. Эти температуры оказываются всего на $100\text{--}200^\circ$ ниже рассчитанных в адиабатических условиях (рис. 4). На рис. 5 представлена зависимость скорости горения никель-алюминиевых термитов от дисперсности компонентов. Наблюдается сильная зависимость $u(d)$, что может свидетельствовать о диффузионном характере процессов, ведущих зону распространения. При горении железоалюминиевых термитов [1] влияние d на u не наблюдалось, так как горение определялось кинетической стадией — диссоциацией FeO. Влияние дисперсности NiO проявилось гораздо слабее и в данном случае аналогично влиянию дисперсности алюминия на горение системы Ni—Al [4].

На рис. 6 приведена зависимость скорости горения смеси Al—NiO от исходной пористости образцов η . Максимум величины u соответствует $\eta = 40\%$, что характерно для систем, горящих в безгазовом режиме [6].

Для выяснения возможности образования алюминидов никеля проводили металлографический и рентгеноструктурный анализы продуктов взаимодействия термитных составов. При $\xi_{\text{Al}} = 0,19 \div 0,44$ слитки металла в процессе синтеза хорошо отделяются от шлака, но, как правило, в них имеются газовые поры. Согласно диаграмме состояния системы Ni—Al, возможно образование четырех алюминидов никеля. Ранее в [7] показано, что при варьировании содержания Al в исходной шихте

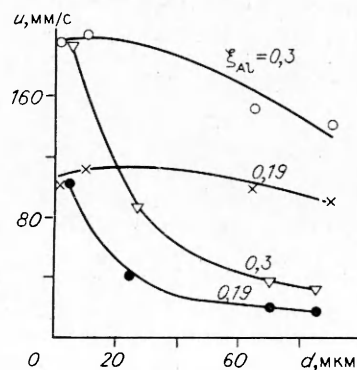


Рис. 5. Зависимость скоростей горения никель-алюминиевых термитов от дисперсности Al и NiO.

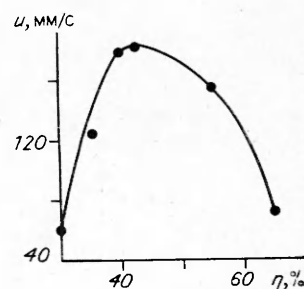


Рис. 6. Зависимость $u(\eta)$.

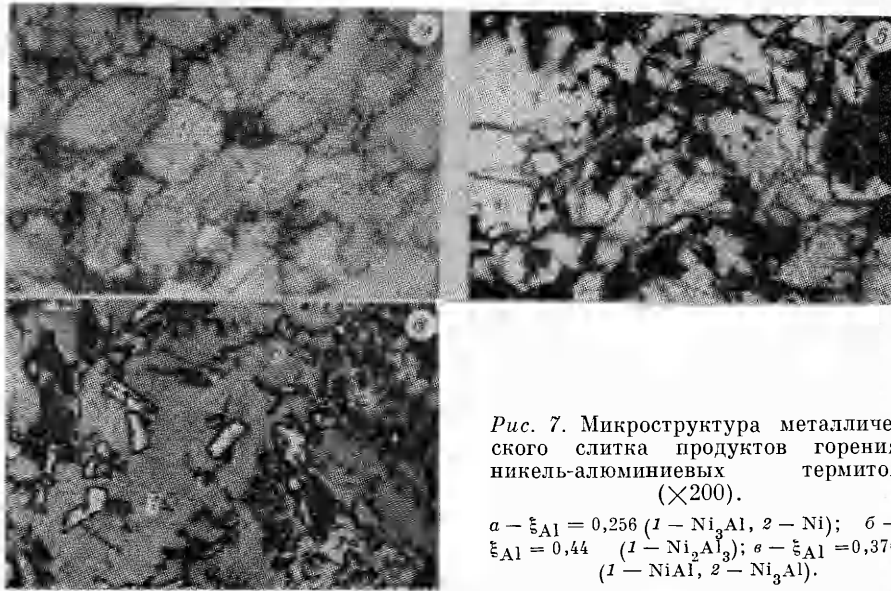


Рис. 7. Микроструктура металлического слитка продуктов горения никель-алюминиевых термитов ($\times 200$).

$a - \xi_{Al} = 0,256$ (1 - Ni_3Al , 2 - Ni); $b - \xi_{Al} = 0,44$ (1 - Ni_2Al_3); $c - \xi_{Al} = 0,376$ (1 - NiAl, 2 - Ni_3Al).

можно получить в режиме горения однофазные сплавы Ni_3Al , NiAl, Ni_2Al_3 (масса исходной шихты ~ 100 г). В настоящей работе представлены результаты рентгеноструктурного и металлографического анализов продуктов горения исходных смесей с $\xi_{Al} = 0,19 \div 0,6$ в сравнении с работой [7] (см. таблицу). Масса навесок при диаметре образцов $D = 7$ и 10 мм составляла 1,5 и 5 г соответственно. Высокие температуры, которые достигаются при окислительно-восстановительных процессах, приводят к образованию жидкого расплава реакционной смеси. Небольшой размер образцов способствует быстрому охлаждению текучих продуктов взаимодействия. Как видно из таблицы, условия кристаллизации изменили фазовый состав продуктов горения и, наоборот, длительное охлаждение приводило к формированию однофазных структур. Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают микроструктуры продуктов горения никель-алюминиевых составов (рис. 7).

Таким образом, в работе показано, что при горении никель-алюминиевых термитов волна горения имеет сложное строение. Скорость горения определяется ее низкотемпературной областью, в которой образу-

ξ_{Al}	Состав продуктов горения	
	Настоящая работа ($D = 7$ мм)	[7]
0,194 (2Al + 3NiO = 3Ni + Al_2O_3)	Al_2O_3 , Ni	Al_2O_3 , Ni
0,256 (3Al + 3NiO = Ni_3Al + Al_2O_3)	Al_2O_3 , Ni_3Al , Ni	Al_2O_3 , Ni_3Al
0,376 (5Al + 3NiO = 3NiAl + Al_2O_3)	Al_2O_3 , NiAl, Ni_3Al	Al_2O_3 , NiAl
0,44 (13Al + 6NiO = 3 Ni_2Al_3 + 2 Al_2O_3)	Al_2O_3 , Ni_2Al_3	Al_2O_3 , Ni_2Al_3
0,57 (11Al + 3NiO = 3NiAl ₃ + Al_2O_3)	Al_2O_3 , NiAl ₃ , Ni_2Al_3 , Ni	Al_2O_3 , NiAl ₃ , Ni_2Al_3

ются промежуточные соединения — алюминиды никеля. Максимальная температура горения определяется окислительно-восстановительной реакцией, но на скорость распространения волны горения она не влияет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов Э. И., Мержанов А. Г., Широ В. М. Безгазовые составы как простейшая модель горения нелетучих конденсированных систем // ФГВ.— 1965.— 1, № 4.— С. 24.
2. Беляев А. Ф., Комкова Л. Д. Зависимость скорости горения термитов от давления // ЖФХ.— 1950.— 24, № 11.— С. 1302.
3. Шидловский А. А., Горбунов В. В. Исследование процесса горения никелево-алюминиевых термитов // ФГВ.— 1982.— 18, № 4.— С. 40.
4. Зенин А. А., Нерсисян Г. А. Механизм и макрокинетика образования силицидов титана и циркония в волне СВС // Хим. физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1980.— С. 63.
5. Филатов В. М., Найбороденко Ю. С., Иванов И. А. Термодинамический анализ горения малогазовых систем с окислительно-восстановительной стадией // ФГВ.— 1988.— 24, № 4.— С. 98.
6. Найбороденко Ю. С., Игин В. И. Исследование процесса безгазового горения смесей порошков разнородных металлов. I. Закономерности и механизм горения // ФГВ.— 1975.— 11, № 3.— С. 343.
7. Самсонов Г. В., Подергин В. А., Неронов В. А. и др. Исследование алюминотермического процесса получения сплавов никеля с алюминием // Теория и технология металлотермических процессов.— Новосибирск: Наука, 1974.— С. 128.

г. Томск

Поступила в редакцию 13/II 1991,
после доработки — 5/VI 1991

УДК 536.46 : 621.762

Л. М. Бучацкий, С. И. Худяев, Г. В. Шкадинская

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ ПО ПОРОШКОВОМУ МАТЕРИАЛУ В УСЛОВИЯХ ПРЕССОВАНИЯ

Проведен теоретический анализ процесса одновременного синтеза и уплотнения порошкового материала в режиме горения. Сформулированная постановка учитывает наиболее существенные черты изучаемого процесса: различное реологическое поведение шихты и продуктов горения в различных температурных зонах, зависимость реологических свойств, теплопроводности и плотности от пористости. Анализ стационарного распространения волны горения позволил выявить возможные типы стационарных структур волны изменения пористости. Показано, что в зависимости от параметров пористость в волне может возрастать, уменьшаться или иметь экстремум.

Для получения керамических композиционных материалов с минимальной пористостью и максимальной экономичностью в последнее время практическое применение нашли процессы горения в условиях внешнего сжатия [1, 2]. Организация этих процессов предполагает сочетание достоинств самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (быстрота получения, высокая чистота продукта, отсутствие внешних энергозатрат) и горячего прессования (достижение практически беспористого состояния при невысоких удельных усилиях).

Синтез тугоплавкого материала происходит в виде бегущей по холодной смеси порошков волне горения, в которой образуется горячая пористая масса несплавленных продуктов. При приложении внешнего давления масса уплотняется, значительно изменяя свой первоначальный объем и процесс заканчивается при достижении плотности синтезированного материала значения, близкого к теоретическому [3]. Развиваемые при горении высокие температуры приводят к резкому снижению сопротивления деформированию по сравнению с холодной шихтой. В этом смысле волна горения не только генерирует новое состояние пористости, но и инициирует дальнейшее уплотнение материала.