

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГИБРИДНЫХ СМЕСЕЙ $\text{CaO}_2/\text{Al}/\text{Ti}/\text{Cr}/\text{V}$

Д. Е. Андреев, В. Н. Санин, В. И. Юхвид, Д. Ю. Ковалёв

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
ade@ism.ac.ru

Разработан новый подход, позволяющий осуществлять горение в слабоэкзотермических смесях Cr/V и $\text{Cr}/\text{Ti}/\text{V}$ и получать литую боридную керамику. Этот подход основан на стимулировании горения систем Cr и Ti с бором высокоэкзотермической смесью пероксида кальция с алюминием. Изучены закономерности горения гибридных смесей $\text{Cr}/\text{Ti}/\text{V}/\text{CaO}_2/\text{Al}$ и динамика их химического превращения в волнах горения, предложен механизм процесса.

Ключевые слова: автоволновой режим горения, гибридная смесь, энергетическая добавка.

ВВЕДЕНИЕ

В предшествующих работах авторов [1–3] было изучено горение и высокотемпературное химическое превращение в «термитных» и элементных смесях. На базе этих исследований разработан ряд процессов получения литых тугоплавких материалов, изделий и покрытий из них [4, 5]. Однако за пределами этих исследований остался широкий круг элементных составов, тепловой эффект которых недостаточен для реализации горения. В работах последних лет авторы разработали новый подход, позволяющий осуществлять горение в слабоэкзотермических смесях Ti/Al и получать все известные алюминиды титана в литом виде [6–8]. Подход основан на стимулировании процесса горения системы Ti/Al высокоэкзотермической смесью пероксида кальция с алюминием.

В настоящей работе этот подход использован для стимулирования горения слабоэкзотермических элементных смесей ($\text{Ti}/\text{Cr}/\text{V}$), изучены закономерности горения гибридных смесей и динамика их химического превращения в волнах горения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Закономерности горения изучали при атмосферном давлении в установке открытого сжигания (рис. 1).

Для приготовления исходных смесей использовали порошки CaO_2 , Al , Ti , Cr и V . Характеристики порошков представлены в таблице. Смешивание проводили в планетарном смесителе в течение 30 мин, затем смеси помещали

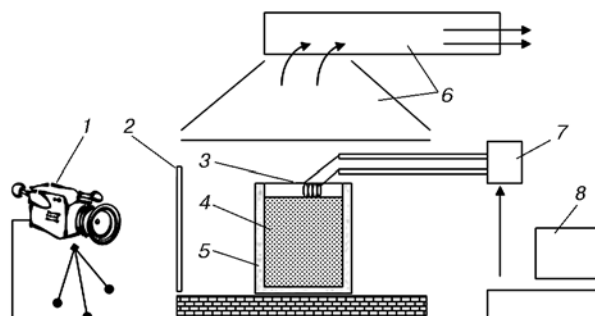


Рис. 1. Установка открытого сжигания:

1 — видеокамера, 2 — защитная прозрачная стойка, 3 — электроспираль, 4 — экзотермическая смесь, 5 — кварцевая форма, 6 — система отвода газов, 7 — исполнительный механизм системы зажигания, 8 — управляющий и регистрирующий компьютерный блок

в прозрачные кварцевые стаканчики диаметром 16 мм, высотой 70 мм, с толщиной стенки $1.1 \div 1.2$ мм и уплотняли на вибрационной установке. Плотность смесей в стаканчике составляла $1.0 \div 1.3$ г/см³.

В экспериментах варьировали соотношения $\text{Ti}/2\text{V}$ и $\text{Cr}/2\text{V}$, $3\text{CaO}_2/2\text{Al}$ и $\text{Ti}/\text{Cr}/2\text{V}$ в исходной смеси, определяли линейную скорость горения (u) элементных, термитных и гибридных составов, изменение размеров образцов (Δ) при горении (для элементных составов), относительную потерю массы образцов (η) вследствие диспергирования (для термитных и гибридных составов):

$u = h/t$, где h — высота слоя исходной смеси в стаканчике, t — время горения исходного слоя (измеряли с помощью секундомера и путем обработки данных видеосъемки);

$\Delta = (h_2 - h_1)/h_1$, где h_1 — высота исход-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-03-00316-а, 10-03-91219-СТ_а).

Характеристики исходных порошков

Вещество	Марка	ГОСТ / ТУ	Размер частиц, мкм	Химический состав, %
Ti	ПТОМ	ГОСТ 9167-76	<50	99.0
B	Б-99В	ТУ 1-92-15490	<5	99.0
Cr	ПХА 99Н5	ТУ 14-00186482-051-2005	<100	99.9
Al	АСД-1	ТУ 48-5-226-87	<50	99.7
CaO ₂	ч	ТУ 6-09-3850-75	<40	98.6

ного слоя смеси, h_2 — высота слоя продуктов горения;

$\eta = (m_1 - m_2)/m_1$, где m_1 — масса исходной смеси в стаканчике, m_2 — масса продуктов горения в стаканчике.

Адиабатическую температуру горения смесей рассчитывали по программе «Термо» [9]. Фазовый состав конечных продуктов горения определяли на дифрактометре ДРОН-3М, в качестве источника излучения использовали рентгеновскую трубку типа БСВ-27 с медным анодом ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Химические и фазовые превращения в волне горения исследовали методом динамической рентгенографии [10]. Данная методика была адаптирована для плавящихся СВС-систем термитного типа. Для этого исследуемый состав равномерно наносили на поверхность керамической пластины слоем толщиной около 1 мм. Толщину слоя подбирали такой, чтобы не происходило образования крупных капель расплава продуктов синтеза и их последующего стекания по горизонтальной поверхности. Образец поджигали с торца вольфрамовой спиралью. Время экспозиции одной рентгенограммы задавали равным 0.5 или 1 с. Одновременно с регистрацией рентгеновского излучения определяли динамику температуры в волне горения термопарой ВР 5/20 (спай термопары был прижат к поверхности слоя шихты).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Закономерности горения элементарных смесей Ti/Cr/B

Известно, что фронтальное горение смеси Ti/2B сопровождается большим энерговыделением [4]. Напротив, низкокалорийная смесь Cr/2B неспособна к горению без предварительного подогрева. Экспериментальные исследования показали (рис. 2), что, комбинируя эти сме-

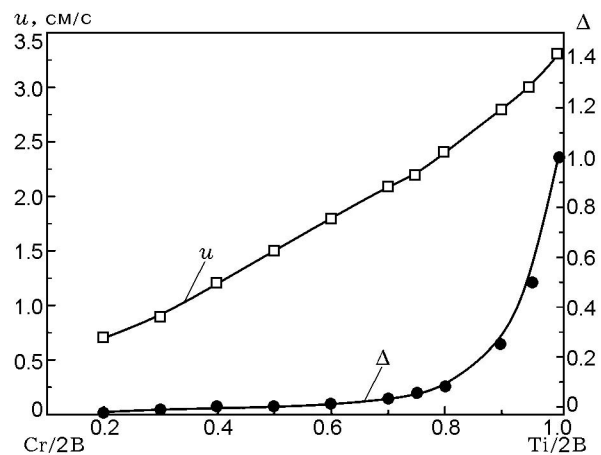


Рис. 2. Влияние соотношения масс Cr/2B и Ti/2B в смеси на скорость и размер образцов при горении

си, можно осуществлять фронтальное горение состава Ti/Cr/2B в широком соотношении масс смесей $\alpha = m_2/(m_1 + m_2)$, где m_1 — масса смеси Ti + 2B, m_2 — масса смеси Cr + 2B. Найдено, что при $\alpha < 0.2$ смесь теряет способность к горению, с ростом α наблюдается удлинение образцов, при $\alpha > 0.75$ высота слоя смеси и высота продуктов горения равны.

Продукты горения имеют вид спеков, по данным рентгенофазового анализа они содержат бориды титана и хрома.

Во второй серии экспериментов сделана попытка стимулировать горение смесей с высоким содержанием Cr/2B, неспособных к горению, а также поднять температуру их горения выше температуры плавления продуктов синтеза с помощью введения высокоэкзотермического термитного состава.

Закономерности горения гибридных смесей CaO₂/Al/Ti/Cr/B

Согласно термодинамическому расчету

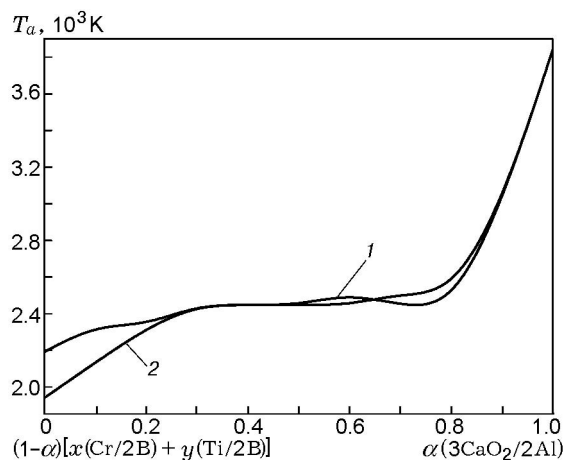


Рис. 3. Влияние содержания $3\text{CaO}_2/2\text{Al}$ на расчетную адиабатическую температуру горения (T_a) смесей:

1 — $(1 - \alpha)[0.85(\text{Cr}/2\text{B}) + 0.15(\text{Ti}/2\text{B})] + \alpha(3\text{CaO}_2/2\text{Al})$, 2 — $(1 - \alpha)(\text{Cr}/2\text{B}) + \alpha(3\text{CaO}_2/2\text{Al})$

адиабатическая температура горения смеси $3\text{CaO}_2/2\text{Al}$ при атмосферном давлении составляет ≈ 3850 К. Добавление этой смеси в элементные составы 1 и 2 (рис. 3) позволяет существенно повысить температуру экзотермического превращения.

Эксперименты показали, что смеси $\text{Cr}/2\text{B}$ и $0.85(\text{Cr}/2\text{B}) + 0.15(\text{Ti}/2\text{B})$ при введении в них более 0.1 массовой доли энергетической добавки приобретают способность к горению. Установлено, что после воспламенения по этим смесям с постоянной скоростью распространяется плоский фронт горения. Горение сопровождается частичным разбросом смеси. С ростом α от 0.1 до 0.5 скорость горения и относительная потеря массы образцов возрастают (рис. 4). При $\alpha = 0.3 \div 0.35$ продукты горения имеют литой вид, а металлическая и оксидная фазы разделяются на два слоя.

Динамика химического и фазового превращений при горении смеси $\text{CaO}_2/\text{Al}/\text{Ti}/\text{Cr}/\text{B}$

Динамика химических и фазовых превращений была изучена для состава $0.7[0.85(\text{Cr}/2\text{B}) + 0.15(\text{Ti}/2\text{B})] + 0.3(3\text{CaO}_2/2\text{Al})$. Анализ трехмерной рентгенограммы (рис. 5) позволяет заключить, что основными фазами, формирующимися в процессах химического превращения и фазообразования в волне горения, являются моно- и диборид хрома, диборид титана и оксид алюминия, а характерное время формирования

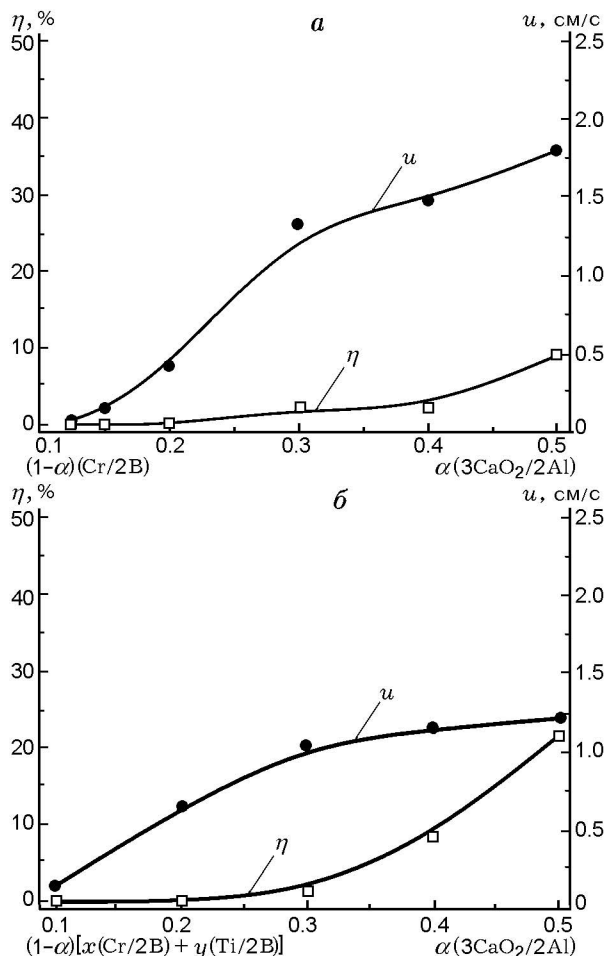


Рис. 4. Влияние содержания экзотермической добавки на скорость горения и разброс продуктов горения смесей:

a — $(1 - \alpha)(\text{Cr}/2\text{B}) + \alpha(3\text{CaO}_2/2\text{Al})$, *б* — $(1 - \alpha)[0.85(\text{Cr}/2\text{B}) + 0.15(\text{Ti}/2\text{B})] + \alpha(3\text{CaO}_2/2\text{Al})$

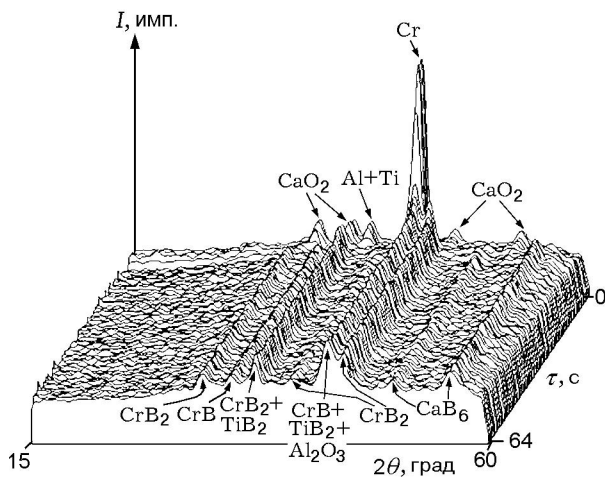


Рис. 5. Динамика фазообразования при горении смеси $0.7[0.85(\text{Cr}/2\text{B}) + 0.15(\text{Ti}/2\text{B})] + 0.3(3\text{CaO}_2/2\text{Al})$

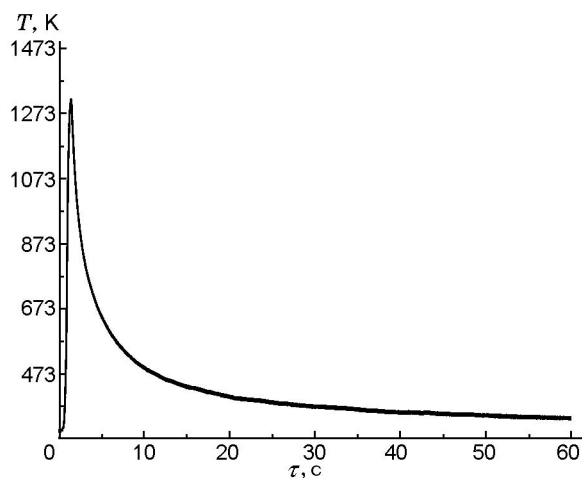


Рис. 6. Термограмма горения смеси $0.7[0.85(\text{Cr}/2\text{B}) + 0.15(\text{Ti}/2\text{B})] + 0.3(3\text{CaO}_2/2\text{Al})$

конечного состава в условиях эксперимента не превышает 1 с.

Фазовое состояние, когда все продукты химического превращения находятся в жидком состоянии (рентгеновские пики отсутствуют), зафиксировать не удалось. По-видимому, для этого слишком велико время экспозиции. Следует отметить наличие CaB_6 (на уровне смеси) в конечных продуктах химического превращения и отсутствие пиков CaO .

Качественная динамика изменения температуры (рис. 6) также свидетельствует о скоротечности процессов химического и фазового превращений в волне горения. Заниженная температура, измеренная термопарой в волне горения, связана с теплоотводом в керамическую пластину.

Более детально динамика фазообразования в первые 5 секунд с интервалом в 1 с представлена на рис. 7. Вначале ($1 \div 3$ с) протекают параллельные реакции хрома и титана с бором, а также восстановление пероксида кальция алюминием до CaO с образованием Al_2O_3 . Далее ($\tau \geq 4$ с) в зоне догорания в расплаве происходит взаимодействие CaO и B по обменному механизму с образованием фазы CaB_6 .

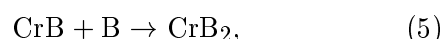
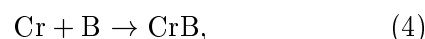
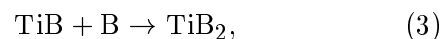
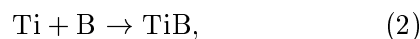
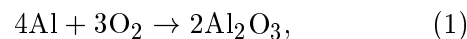
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из результатов проведенных экспериментов, в рамках классических представлений о распространении стационарной волны горения можно предложить следующий механизм процесса горения гибридной смеси. При содержании в ней термитной добавки более 0.1

массовой доли после воспламенения формируется плоский фронт горения, распространяющийся с постоянной скоростью. В зоне прогрева волны горения происходят следующие превращения:

— при достижении температуры ≈ 550 К начинается разложение CaO_2 с образованием CaO и O_2 , кислород фильтруется в поровом пространстве гибридной смеси (CaO , Ti , Cr , B и Al);

— в зоне химического превращения протекает ряд параллельных и последовательных реакций:



а также реакции взаимного растворения оксидов алюминия и кальция, боридов титана и хрома. Согласно данным по динамике фазообразования (см. рис. 5 и 7), в зоне догорания возможно восстановление CaO_2 до CaO и последующее взаимодействие с бором. Для многостадийного химического превращения стадии могут быть пространственно совмещены или разделены. В ряде случаев можно выделить ведущую стадию, кинетика которой определяет закономерности стационарного распространения волны горения. Для условий, когда зоны химического превращения совмещены, а химическое превращение в ведущей зоне протекает в кинетическом режиме, связь скорости с температурой горения имеет вид [11]

$$u^2 \sim a \exp(-E/RT_c), \quad (6)$$

где $T_c = T_0 + (q + Q)/c$, q — тепловой эффект реакции (1), Q — суммарный тепловой эффект реакций (2)–(5), a — предэкспоненциальный множитель.

При достаточно большой доле термитной добавки, когда T_c выше температуры плавления всех конечных продуктов, продукты горения формируются в виде двухфазного расплава с последующей гравитационной сепарацией металлической и оксидной фаз. Согласно термодинамическому расчету и результатам экспериментов эти условия реализуются при массовой доле термитной добавки в гибридной смеси более 0.3, когда температура горения достигает 2500 К.

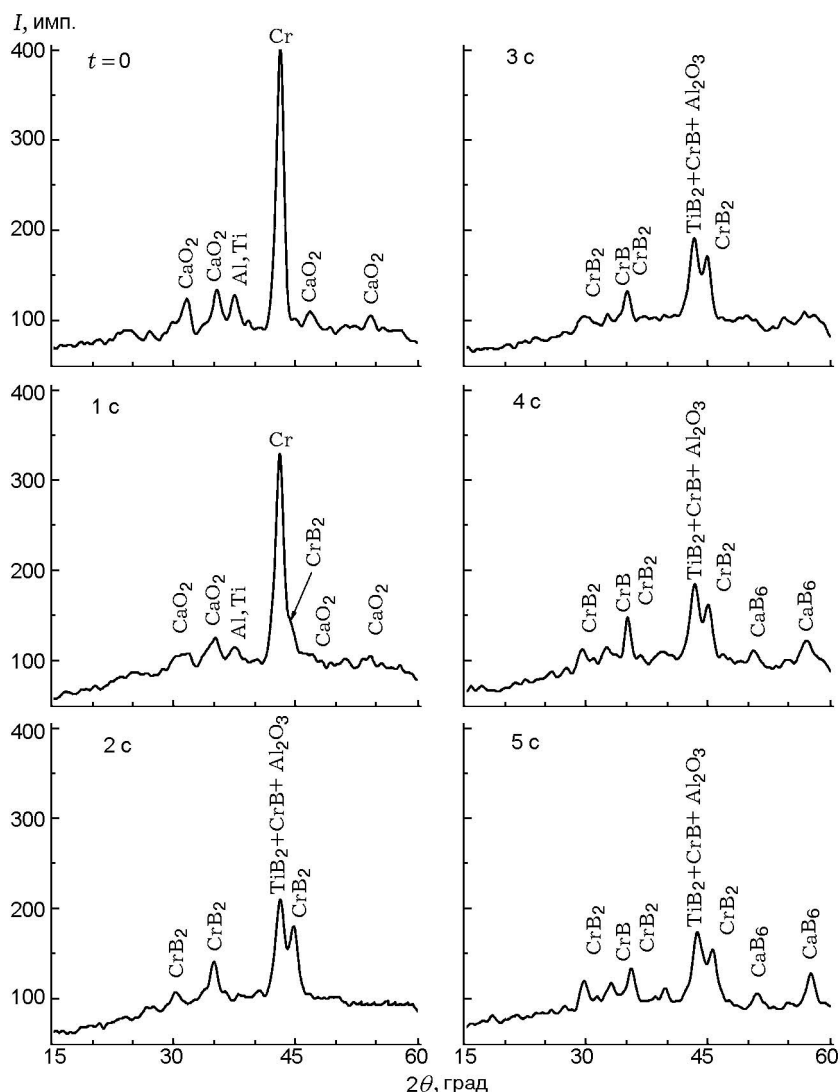


Рис. 7. Динамика фазообразования в интервале времени 1 ÷ 5 с в системе $0.7[0.85(\text{Cr}/2\text{B}) + 0.15(\text{Ti}/2\text{B})] + 0.3(3\text{CaO}_2/2\text{Al})$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что за счет введения энергетической добавки, выполняющей роль химического источника тепла, можно реализовать горение в автоволновом режиме для смесей с низким тепловым эффектом и перевести продукты синтеза в расплавленное состояние. Выявлено, что химическое превращение в волне горения включает ряд параллельных и последовательных стадий в интервале времени менее 1 с, после чего на стадии кристаллизации и остывания происходит взаимодействие оксидов кальция и бора по обменному механизму с образованием гексаборида кальция. Показана возможность синте-

за литых боридов на основе дибридов титана и хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каратасков С. А., Юхвид В. И., Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 6. — С. 41–43.
2. Юхвид В. И., Санин В. Н., Силяков С. Л., Игнатъева Т. И. Влияние массовой силы на закономерности горения системы Ni—Al // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 1. — С. 34–38.
3. Юхвид В. И. Влияние конвективного движения в волнах горения гетерогенных систем на

- структуру пламени в условиях естественной и искусственной гравитации // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 86–92.
4. **Юхвид В. И., Санин В. Н.** СВС-процессы на земле и в космосе // Наука в России. — 1999. — № 6 (114). — С. 12–16.
 5. **Юхвид В. И.** Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи // Цв. металлургия. — 2006. — № 5. — С. 62–78.
 6. **Andreev D. E., Sanin V. N., Yukhvid V. I.** SHS metallurgy of titanium aluminides // Intern. J. SHS. — 2005. — V. 14, N 3. — P. 219–233.
 7. **Sanin V., Yukhvid V., Sytshev A., Andreev D.** Combustion synthesis of cast intermetallic Ti—Al—Nb alloys in a centrifugal machine // Kovove Materialy — Metallic Materials. — 2006. — V. 44, N 1. — P. 49–55.
 8. **Андреев Д. Е., Санин В. Н., Юхвид В. И.** Получение литых сплавов на основе алюминидов титана методом центробежного СВС // Неорган. материалы. — 2009. — Т. 45, № 8. — С. 934–940.
 9. **Shiryaev A.** Thermodynamics of SHS processes: An advanced approach // Intern. J. SHS. — 1995. — V. 4, N 4. — P. 351–362.
 10. **Пономарев В. И., Хоменко И. О., Мержанов А. Г.** Лабораторный метод динамической рентгенографии // Кристаллография. — 1995. — Т. 40, № 1. — С. 14–17.
 11. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.** Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980.

Поступила в редакцию 1/IX 2010 г.
