

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ.

I. ВЫСОКОСКОРОСТНАЯ МИКРОВИДЕОСЪЕМКА СОСТАВА Ni + Al

А. С. Рогачев¹, Н. А. Кочетов¹, В. В. Курбаткина², Е. А. Левашов²,
П. С. Гринчук³, О. С. Рабинович³, Н. В. Сачкова¹, Ф. Бернар⁴

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
rogachev@ism.ac.ru

²Московский институт стали и сплавов (технологический университет), 119049 Москва

³Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

⁴Университет Бургундии, 21078 Дижон, Франция

Проведено экспериментальное исследование безгазового горения механически активированной смеси Ni + Al, а также сопоставление с характеристиками горения неактивированной смеси Ni + Al. Показано, что в процессе механической активации смеси Ni + Al образуются слоистые конгломераты, состоящие из множества слоев исходных компонентов, в результате чего микроструктура среды становится максимально приближенной к ячеистой структуре, лежащей в основе современных микрогетерогенных моделей безгазового горения. Установлена связь локальных (микроскопических) и глобальных (макроскопических) параметров безгазового горения. Модификация микроструктуры исходной среды путем механической активации позволяет получать продукты, микроструктура которых значительно отличается от микроструктуры продуктов, полученных из неактивированных смесей.

Ключевые слова: механическая активация, безгазовое горение, микроструктура, микрогетерогенная модель, ячеистая структура.

ВВЕДЕНИЕ

Механическая активация порошковых реакционных смесей может принципиально расширить возможности применения безгазового горения для высокотемпературного синтеза неорганических материалов. Как показали опубликованные за последнее десятилетие результаты экспериментов, механическая обработка реакционной смеси в планетарных шаровых мельницах, вибрационных мельницах или атриторах с ускорением размалывающих тел (шаров) от единиц до десятков g позволяет существенно расширить концентрационные пределы горения, снизить температуру иницирования реакции, реализовать истинно твердофазный режим горения [1–7]. Хотя механизм влияния механоактивации на гетерогенные реакции, в частности на безгазовое горение, еще не полностью объяснен, обычно рассматривают два типа воздействий, которые можно условно обозначить как микроструктурные и энергетические. Микроструктурные воз-

действия сводятся к измельчению реагентов и увеличению площади контакта между ними, что приводит к ускорению реакции. Энергетические воздействия связывают с аккумулярованием дополнительной энергии в кристаллической решетке реагентов вследствие накопления остаточных упругих или пластических деформаций при многочисленных ударных воздействиях. Во многих случаях микроструктурный и энергетический эффекты действуют совместно, так что различить их сложно. Например, когда в неактивированной смеси имеет место неполное превращение реагентов вследствие слишком крупных размеров частиц или теплопотерь, то измельчение и улучшение контакта реагентов при механоактивации приводит не только к ускорению реакции, но и к более полному превращению реагентов в волне горения, увеличению интегрального тепловыделения и снижению относительных теплопотерь из зоны реакции. В результате возрастают скорость и температура горения. Если при этом максимальная температура горения остается ниже адиабатической [2, 3, 5, 8], возрастание температуры можно объяснить как энерге-

Работа выполнена при поддержке Российско-Белорусского проекта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03081021Бел).

тическими, так и микроструктурными факторами механоактивации.

Для понимания роли каждого из перечисленных факторов представляется целесообразным применить механоактивацию к таким системам, в которых реакция горения проходит полностью и без предварительной механической обработки реакционной смеси. Известно очень мало примеров таких работ. Интересные результаты были получены при исследовании стехиометрических смесей Ni + Al [1] и Ti + C [7]: в первом случае скорость горения благодаря механоактивации исходной смеси возрастала в 30 раз, во втором — в 4 раза. Следует заметить, что в обеих смесях при горении происходит плавление металлических реагентов (Ni, Al, Ti), поэтому наблюдаемые эффекты нельзя объяснить ускорением твердофазной диффузии вследствие дефектов, накопленных в кристаллической структуре реагентов. Можно предположить, что изменение характеристик горения связано с изменением микроструктуры исходной реакционной среды. Для понимания этого явления необходимо изучить поведение волны безгазового горения в масштабе, сопоставимом с размером частиц в реакционной смеси.

В данной работе экспериментально исследованы закономерности распространения волны безгазового горения в смеси Ni + Al, подвергнутой механической обработке («активации»), при этом основное внимание уделено влиянию микроструктуры реакционной смеси на макрокинетический механизм горения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления реакционных смесей использовались порошки алюминия марки АСД и никеля марки ПНЭ-1. Активирование проводилось в планетарной мельнице марки АИР-0.015.00.00.000РЭ; рабочий объем барабана 250 см³, центростремительное ускорение по оси барабана 250 м/с², соотношение массы шаров к массе порошка 15/1. Порошки загружались в барабаны мельницы в стехиометрическом соотношении Ni/Al = 1 моль/1 моль (массовое соотношение 68.5 % Ni + 31.5 % Al). Масса исходной реакционной смеси, загружаемой в барабан планетарной мельницы, составляла 30 г. Механическая активация проводилась в воздухе. Продолжительность обработки варьировалась в диапазоне 1 ÷ 10 мин, после чего было выбрано оптимальное время активирования 3 мин, и основные эксперименты выпол-

нены при этом времени активации. Исследовались как полидисперсные составы, образующиеся в процессе механоактивации, так и отдельные фракции активированного порошка, выделенные при помощи отсева на ситах. Для сравнения в некоторых экспериментах использовались неактивированные смеси Ni + Al, приготовленные смешением в ступке порошков тех же марок, что и при механоактивации.

Из приготовленных таким образом реакционных смесей прессовались образцы различной пористости, диаметром 10 мм и высотой 15 ÷ 20 мм, которые помещались в реакционную камеру в инертную среду (аргон, 10⁵ Па). Горение инициировалось нагретой вольфрамовой спиралью с верхнего торца образца, так что фронт горения распространялся сверху вниз. Процесс регистрировался высокоскоростной цифровой камерой MV-D752-160 (Photon Focus) через длиннофокусный микроскоп ОГМЭ (ЛОМО) с частотой 2000 кадр/с, последовательность кадров сохранялась в памяти компьютера при помощи интерфейсной платы SISO MICROENABLE III (Camera Link). Обычно каждый кадр имел размер 256 × 256 пикселей черно-белого 8-битового изображения и сохранялся в виде отдельного файла BMP-формата. Сочетание оптического увеличения микроскопа с размером пикселя на светочувствительной матрице видеокамеры обеспечивало пространственное разрешение 10 мкм при обработке изображений волны горения. В зависимости от увеличения микроскопа каждый кадр представлял изображение участка поверхности образца размером от 1 × 1 мм до 9 × 9 мм. Одновременно проводилась видеосъемка всего образца обычной видеокамерой с частотой 24 кадр/с, что давало возможность измерить среднее значение скорости горения.

Структура и состав реакционных смесей до и после механоактивации, а также продуктов горения изучались методами растровой электронной микроскопии (JСХА-733, JEOL) и рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана микроструктура реакционных смесей до и после механоактивации. Видно (рис. 1, а, б), что до механической активации смесь состоит из хаотически распределенных частиц Ni (белые), Al (серые) и пор (черные), размер частиц и конгломератов ча-

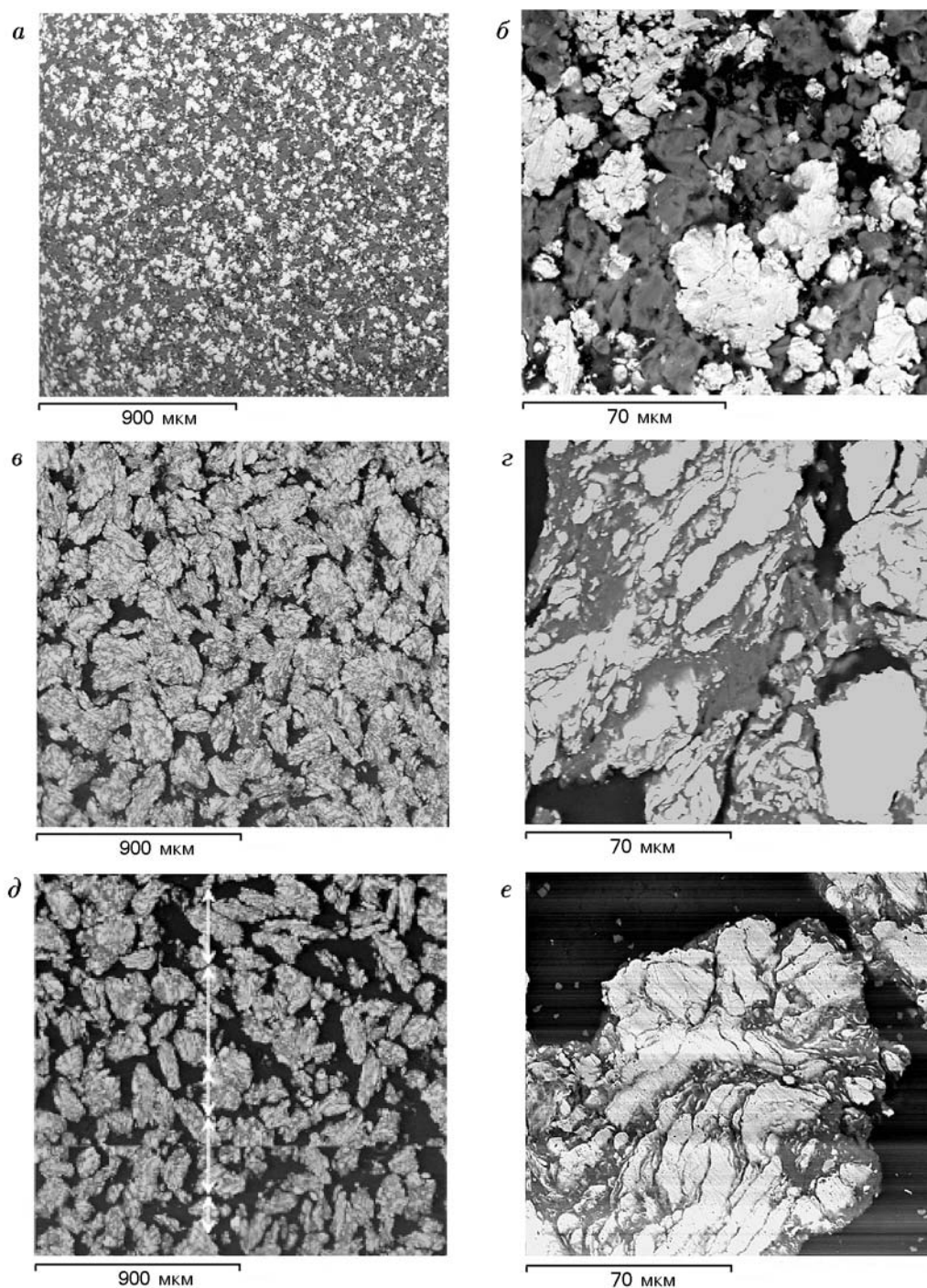


Рис. 1. Микроструктура реакционных смесей (шлиф, изображение в отраженных электронах, режим «сopro»):

a, б — неактивированная смесь, пористость 30 %; *в, г* — активированная в течение 3 мин, пористость 30 %, фракция $160 \div 250$ мкм; *д, е* — активированная в течение 3 мин, пористость 44 %, фракция $160 \div 250$ мкм

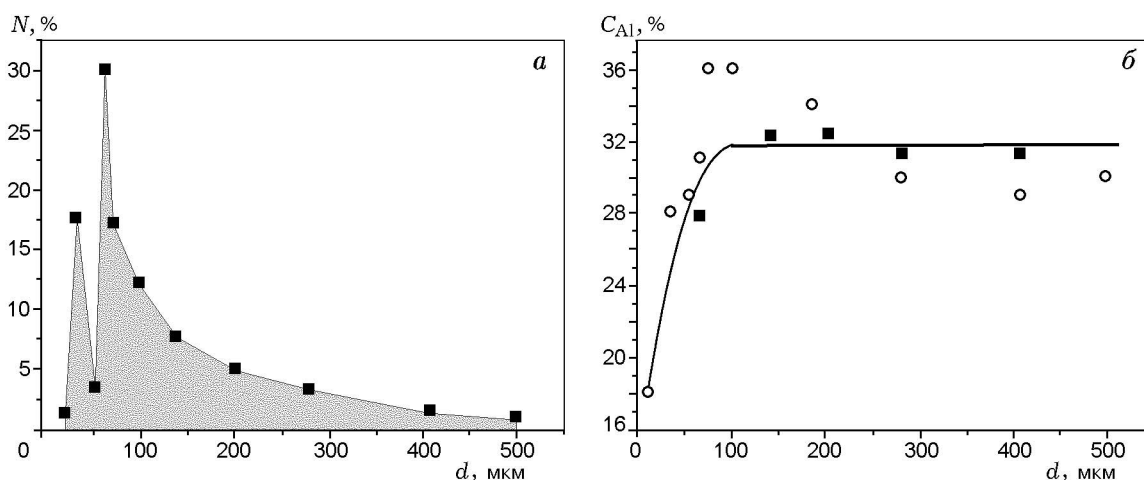


Рис. 2. Распределение по размерам композитных частиц (а), образованных в результате механоактивации, и массовое содержание Al в различных фракциях порошка (б) по данным рентгенофазового (○) и микрозондового (■) анализов

стиц составляет $10 \div 50$ мкм. После механической обработки образуются слоистые композитные частицы, структура которых соответствует описанной в работах [2, 6]. Слои никеля и алюминия перемешаны внутри композитной частицы, при этом сама частица практически беспористая (рис. 1,з,е), а все поры находятся между композитными частицами. Характерный размер слоев в слоистых композитных частицах мало отличается от размеров исходных частиц Ni и Al, однако поверхность контакта реагентов, как показывает сравнение рис. 1,б и 1,з,е, значительно возрастает в результате механоактивации.

Размер композитных частиц (d) изменяется в довольно широких пределах, как показывают представленные на рис. 2,а результаты ситового анализа. После 3-минутной обработки наибольшее число частиц имеет размеры в диапазоне $80 \div 200$ мкм. Результаты рентгенофазового анализа различных фракций композитного порошка и микрозондового анализа продуктов горения, полученных из данных фракций, представлены на рис. 2,б. Видно, что состав частиц размером более 80 мкм близок к стехиометрическому. Фракции меньше 80 мкм несколько обеднены алюминием. Электронно-микроскопический анализ показал, что в мелких фракциях, особенно при $d < 25$ мкм, заметна доля индивидуальных частиц никеля, не вошедших в состав композитных частиц. Однако доля самой мелкой фракции невелика, поэтому можно с разумной точностью считать,

что состав композитной частицы слабо зависит от ее размера. Результаты рентгенофазового анализа показали также, что во всех исходных и активированных смесях регистрируются только дифракционные пики Ni и Al. Образование каких-либо продуктов в результате 3-минутной механоактивации не наблюдалось. Таким образом, основным результатом механической активации стало изменение микроструктуры реакционной среды: вместо хаотической смеси частиц Ni и Al образовалась структурированная среда, состоящая из слоистых композитных частиц, каждая из которых содержит оба реагента в соотношении, близком к стехиометрическому.

Типичные видеокadres горения механоактивированных составов, полученные с помощью скоростной видеокамеры, приведены на рис. 3. Координата фронта горения определялась как точка пересечения видимой линии фронта горения с вертикальной прямой, обозначающей среднее направление горения сверху вниз (светлая пунктирная линия на рис. 3). Чтобы облегчить обработку большого числа видеокadres, была разработана специальная программа, которая определяла положение фронта горения по максимальному градиенту яркости вдоль выбранного среднего направления горения. Анализ последовательностей видеокadres и результатов измерений координаты фронта показал, что продвижение волны безгазового горения на микроскопическом уровне осуществляется скачками: быстрое про-

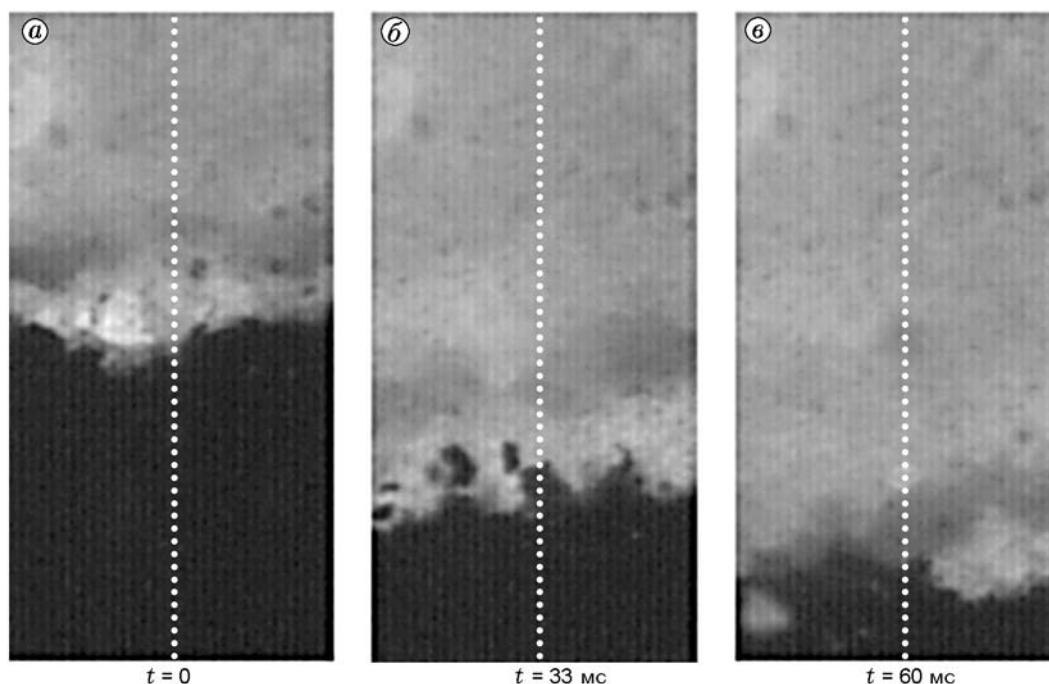


Рис. 3. Видеокадры фронта горения механоактивированного состава Ni + Al: светлая пунктирная линия — макроскопическое направление распространения фронта горения, высота кадра соответствует расстоянию 3 мм на поверхности образца

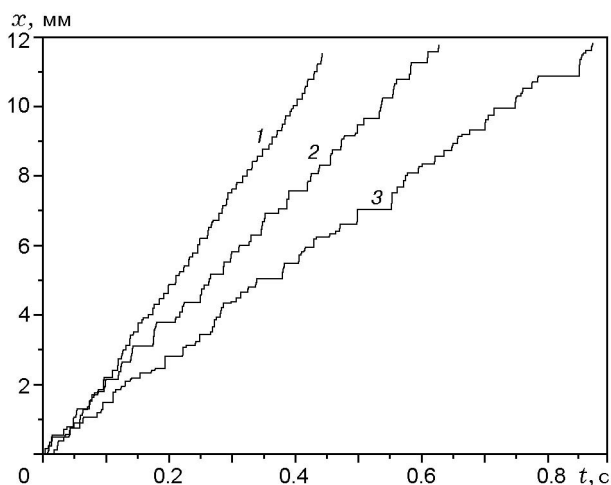


Рис. 4. Примеры зависимости координаты фронта горения от времени:

1 — неактивированная смесь, пористость 34 %, 2 — активированная смесь, пористость 25 %, 3 — активированная смесь, пористость 45 %

движение локального участка фронта вперед сменяется его остановкой и т. д. Характерные зависимости координаты фронта от времени показаны на рис. 4. Подобный характер продвижения фронта наблюдался для всех фрак-

ций механоактивированного состава, во всем изученном диапазоне относительной плотности $0.5 \div 0.83$ (пористость $50 \div 17 \%$), а также для смеси, не подвергавшейся механической активации.

Скачкообразное движение фронта на микроскопическом уровне является признаком микрогетерогенного (эстафетного) режима безгазового горения [9, 10]. На реализацию эстафетного механизма при горении механоактивированных смесей указывалось ранее в работе [6]. Попробуем установить количественные взаимосвязи между временными и пространственными характеристиками скачков и остановок фронта, с одной стороны, и микроструктурой среды — с другой. На рис. 5 представлен в увеличенном виде участок зависимости координаты фронта от времени и показаны измерения, которые проводились на данных кривых. Длину горизонтального участка, когда фронт горения стоит на месте, определим как время приостановки движения t_h , период активного продвижения фронта — как время горения t_b ; расстояние, на которое продвигается фронт за активный период, обозначим Δx . Как видно из рис. 5, при измерениях учитываются все приостановки фронта продолжительностью не ме-

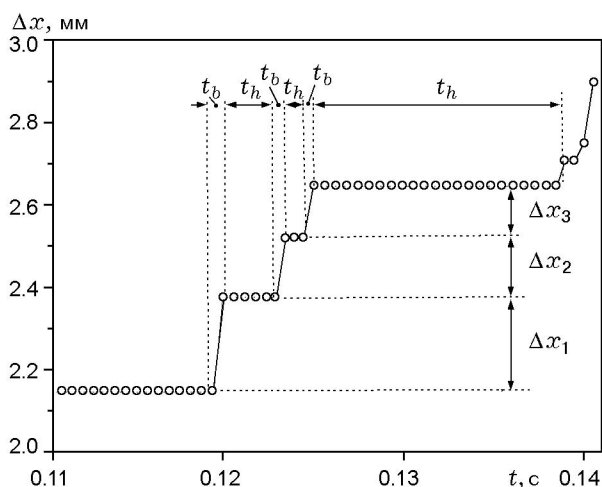


Рис. 5. Увеличенный фрагмент типичной кривой зависимости координаты фронта от времени с указанием измеряемых локальных параметров процесса

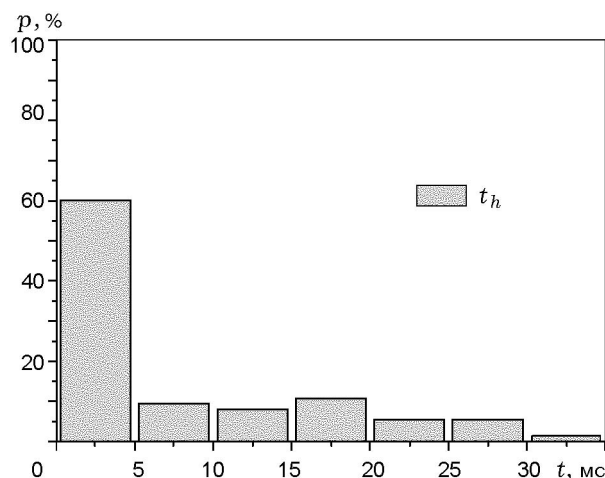


Рис. 6. Статистическое распределение времен прогрева композитных частиц (пористость смеси 30 %)

нее двух кадров (1 мс). В каждом эксперименте собирался статистически значимый массив данных, включающий от сотен до нескольких тысяч значений для каждой указанной величины (t_h , t_b , Δx).

На рис. 6 показаны распределения времени приостановки для механоактивированной смеси. Время приостановки горения в среднем на 1 ÷ 2 порядка превосходит время активной фазы горения. Учитывая микроструктуру реакционной среды после механоактивации, логично предположить, что приостановки фронта происходят на границе между композитными частицами и определяются временем, необходимым на прогрев и иницирование реакции в очередной частице. Активная фаза движения фронта связана в таком случае с горением частицы. Чтобы проверить это предположение, необходимо количественно сопоставить расстояния, на которые происходит «скачок» фронта, с размерами композитных частиц (точнее, с расстоянием, которое проходит фронт горения от границы одной композитной частицы до границы соседней композитной частицы). Рис. 1, *d* иллюстрирует методику измерения расстояний по фотографиям микроструктуры реакционной среды: на изображение микроструктуры накладывалась прямая линия (секущая) и измерялись расстояния между точками пересечения секущей с границами частиц. При этом для каждой частицы учитывалась только одна точка пересечения с секущей (например, нижняя,

как в примере на рис. 1, *d*). Таким образом, моделировалась ситуация, когда фронт горения, распространяющийся вдоль секущей сверху вниз, доходит до границы частицы, приостанавливается, затем совершает быстрое продвижение до следующей нижней границы частицы и т. д. По данной методике измерялось статистически значимое число отрезков ΔL на изображении микроструктуры и строилось их распределение по размерам. Затем это распределение сравнивалось с распределением расстояний Δx , на которые распространяется фронт горения за активный период, последние измерялись по зависимости координаты фронта от времени (см. рис. 5). Результаты сравнения представлены на рис. 7. Как видно из рисунка, измеренные на микроструктуре расстояния между границами частиц практически совпадают с распределением скачков фронта горения, что подтверждает предположение о том, что активная фаза движения фронта соответствует времени сгорания композитной частицы, а период локальной приостановки фронта — времени прогрева следующей частицы. Этот вывод справедлив как для смесей с относительно высокой пористостью (рис. 7, *a*), так и для плотно спрессованных образцов (рис. 7, *b*). Аналогичные распределения для смеси Ni + Al, не подвергавшейся механоактивации, показаны на рис. 8 (отрезки ΔL для данной смеси измерялись между границами частиц Ni). Следует отметить, что и при горении неактивирован-

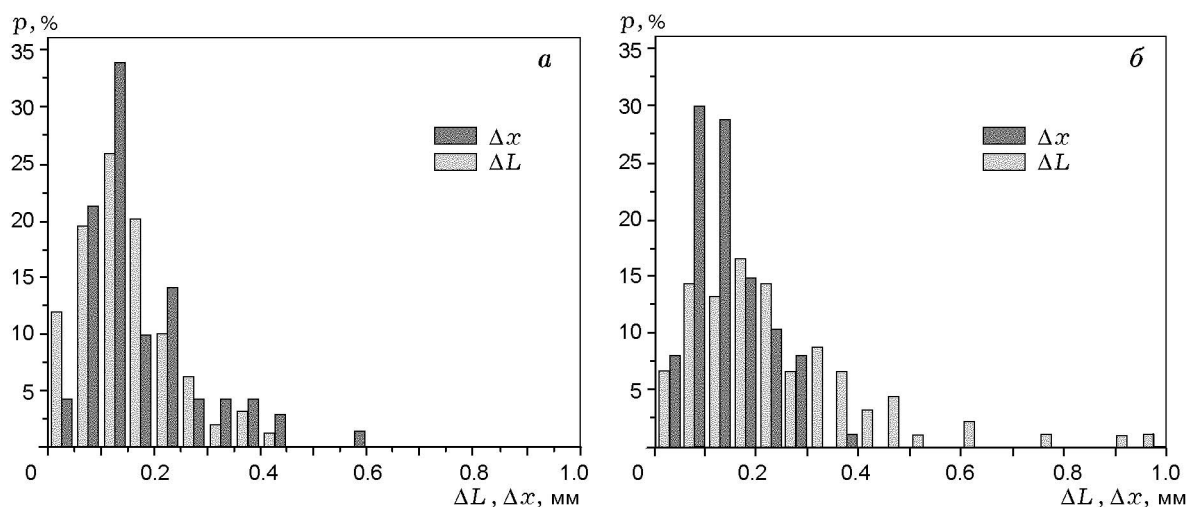


Рис. 7. Распределение параметров ΔL и Δx в механоактивированных полидисперсных смесях (пористость 45 (а) и 25 % (б))

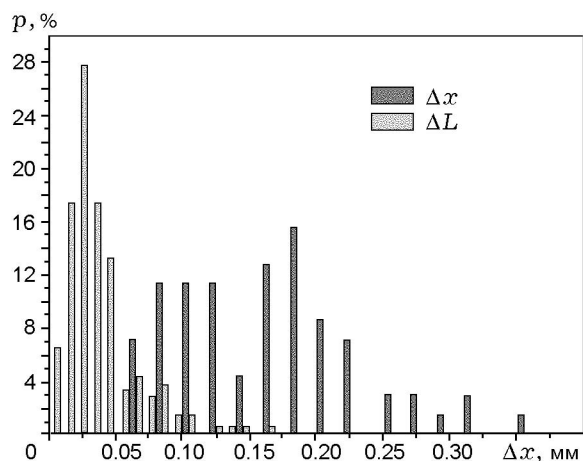


Рис. 8. Распределение параметров ΔL и Δx в неактивированной среде (пористость смеси 30 %)

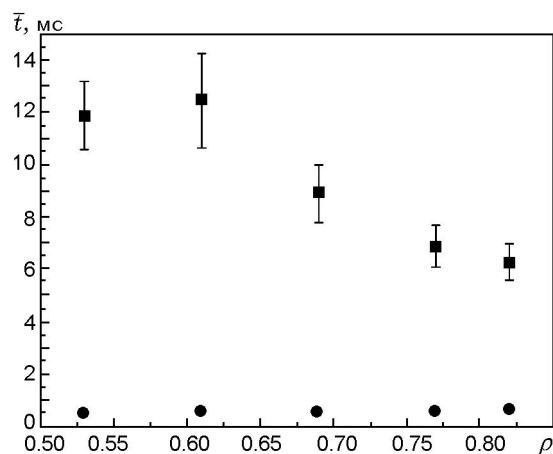


Рис. 9. Зависимости среднего времени прогрева (■) и сгорания (●) композитной частицы от относительной плотности

ной смеси Ni + Al распространение волны горения на микроскопическом уровне осуществляется скачками — быстрое продвижение локального участка фронта вперед сменяется его остановкой и так далее, т. е. реализуется эстафетный механизм горения. Однако прямой корреляции между длиной скачка фронта и размерами исходных частиц Ni или Al в данных экспериментах обнаружено не было. Несовпадение распределений на рис. 8 позволяет предположить, что в неактивированной смеси скачок фронта соответствует реакции не одной частицы, а цепочки из нескольких частиц никеля.

Зависимости среднего времени прогрева и среднего времени сгорания от относительной плотности ρ (отношение реальной плотности исходного образца к его идеальной плотности в беспористом состоянии) механоактивированных составов представлены на рис. 9. Зависимости получены путем осреднения локальных измерений для разных частиц. Время прогрева уменьшается с увеличением плотности, по-видимому, благодаря улучшению контакта между частицами. Среднее время сгорания слегка увеличивается с ростом плотности, оставаясь намного меньше времени прогрева

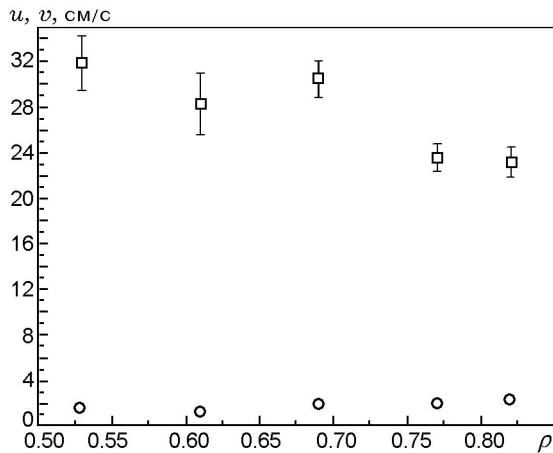


Рис. 10. Зависимости скорости горения внутри композитной частицы (□) и средней скорости горения всего образца (○) от относительной плотности

частицы. Это небольшое увеличение можно объяснить тем, что с ростом плотности возрастает и доля длинных скачков, при которых фронт продвигается сразу на несколько частиц (см. рис. 7), при этом, естественно, время активной стадии движения фронта возрастает. Полученные массивы данных позволяют рассчитать среднюю скорость распространения горения внутри композитной частицы по формуле

$$v = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta x_i}{t_{b,i}} \quad (1)$$

и среднюю скорость горения всего образца по формуле

$$u = \frac{\sum_{i=1}^N \Delta x_i}{\sum_{i=1}^N t_{b,i} + \sum_{i=1}^N t_{h,i}} \quad (2)$$

Здесь индекс i относится к i -й композитной частице в цепочке из N частиц; $t_{b,i}$ и $t_{h,i}$ — соответственно время сгорания i -й частицы и время приостановки фронта непосредственно перед данной частицей. Зависимость средних значений скорости, рассчитанных по формулам (1) и (2), от относительной плотности показана на рис. 10. Во всем диапазоне плотностей $v \gg u$, откуда следует, что макроскопическая скорость горения зависит не от скорости сгорания отдельной композитной частицы, а от времени ее прогрева. Это полностью согласуется

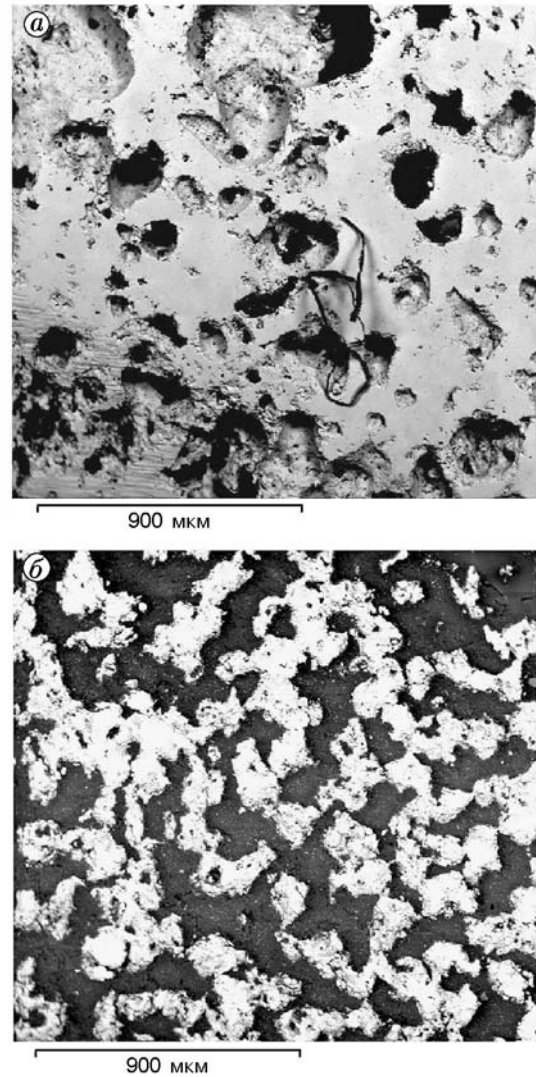


Рис. 11. Микроструктуры продуктов горения (NiAl):

a — неактивированная смесь, пористость 30 %, *б* — смесь, подвергнутая механоактивации, пористость 45 %, фракция композитных частиц $160 \div 250$ мкм

с основным признаком микрогетерогенного режима безгазового горения [10]. Разделив числитель и знаменатель формулы (2) на N и воспользовавшись тем, что величины Δx и ΔL в механоактивированных составах почти совпадают (см. рис. 7), можно записать

$$u = \bar{L}/(t_b + t_h), \quad (3)$$

где величина $\bar{L} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta L_i \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta x_i$ характеризует средний размер реакционной ячейки в смеси (для механоактивированных частиц

реакционная ячейка включает в себя одну композитную частицу с примыкающим поровым пространством), $t_b = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_{b,i}$ — среднее время сгорания частицы, $t_h = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N t_{h,i}$ — среднее время прогрева. Формула (3) связывает макроскопическую скорость горения с экспериментально измеряемыми микроскопическими характеристиками реакционной среды. Это выражение аналогично полученному в работе [11] для горения упаковки плоских дисков с зазорами.

На рис. 11 приведены микроструктуры продуктов горения неактивированной и активированной смеси. Сравнение их с микроструктурой реакционной смеси (см. рис. 1) показывает, что при горении неактивированной смеси происходит слияние многих частиц Ni и Al с образованием сравнительно крупных малопористых областей продукта и формированием крупных пор между этими областями. В смеси, подвергнутой механической активации, микроструктура продуктов подобна микроструктуре реакционной смеси: размер и форма образовавшихся областей продукта совпадают с размером и формой композитных частиц. Особенно это заметно в образцах относительно малой плотности (см. рис. 11, б и рис. 1, д). Такая особенность структурообразования продукта, очевидно, взаимосвязана с особенностями распространения фронта горения, в частности, с распределениями длин скачков фронта, построенными на рис. 7 и 8. По данным микрорентгеновского и рентгеноструктурного анализов продукт горения как в активированных, так и в неактивированных системах представляет собой моноалюминид никеля NiAl.

ВЫВОДЫ

Механическая активация реакционных смесей Ni + Al позволяет модифицировать микроструктуру среды таким образом, что она становится максимально похожей на ячеистую структуру, существование которой лежит в основе всех современных микрогетерогенных теоретических моделей безгазового горения. При этом в простейшей форме проявляется взаимосвязь микроскопических (локальных) и макроскопических (глобальных) параметров

процесса, появляется возможность экспериментально исследовать микрогетерогенный режим горения и сопоставить его с выводами теоретических моделей. В то же время подобная модификация реакционной среды позволяет получать продукты, микроструктура которых сильно отличается от микроструктуры продуктов, полученных из обычных (неактивированных) смесей, т. е. показывает новый путь управления микроструктурой материалов, получаемых в режиме горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z.** The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2000. V. 9, N 3. P. 307–320.
2. **Bernard F., Gaffet E.** Mechanical alloying in SHS research // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2001. V. 10, N 2. P. 109–132.
3. **Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N.** Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // KONA Powder and Particles. 2002. N 20. P. 144–158.
4. **Bernard F., Souha H., Gaffet E., et al.** MASHS process applied to the Cu₃Si formation. Kinetic study of the reaction between Cu₃Si and CuCl // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2000. V. 9, N 1. P. 1–14.
5. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б. и др.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 1. С. 51–59.
6. **Корчагин М. А., Григорьева Т. Ф., Бохонов Б. Б. и др.** Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Там же. С. 60–68.
7. **Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., et al.** Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5227–5230.
8. **Колесниченко К. В.** Изучение научных основ и разработка технологии синтеза композиционных материалов на основе титана с применением предварительного механического активирования исходных компонентов: Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.03. М.: МИСиС, 2000.
9. **Рогачев А. С., Мержанов А. Г.** К теории эстафетного механизма распространения волны горения в гетерогенных средах // Докл. АН. 1999. Т. 365, № 6. С. 788–791.

10. **Рогачев А. С.** О микрогетерогенном механизме безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39, № 2. С. 38–47.
11. **Вадченко С. Г.** Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков с зазором) // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 2. С. 42–50.

Поступила в редакцию 1/VI 2005 г.
