

## ГОРЕНИЕ ТЕРМИТНЫХ СИСТЕМ В ТОНКИХ СЛОЯХ С ОТКРЫТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Д. М. Икорников, В. Н. Санин, В. И. Юхвид

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

Исследованы закономерности горения в режиме СВС составов термитного типа в виде тонких слоев, когда не происходит образования сплошного слоя литых продуктов. Показано, что горение тонких слоев высокотемпературных составов может сопровождаться практически полным диспергированием жидкофазных продуктов горения. Высота засыпки и калорийность смеси являются эффективными параметрами для управления размером диспергированных частиц литых продуктов синтеза. Установлено, что макроструктура продуктов синтеза формируется непосредственно вблизи волны горения путем коалесценции и капиллярного дрейфа металлических капель.

Ключевые слова: горение, СВС, литые продукты синтеза, диспергирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Результаты фундаментальных исследований процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) показали возможность синтеза более 400 соединений — карбидов, боридов, силицидов и интерметаллидов [1–3]. Горение в СВС-системах происходит, как правило, в узкой зоне (в фронтальном режиме), а высокая температура, необходимая для быстрого протекания реакции горения, является результатом выделения химической энергии, запасенной в исходной системе. Для большинства порошковых СВС-составов типа металл — неметалл (Ti—C, Ti—B, Ti—N и т. д.) температура горения не превышает температуру плавления тугоплавкого продукта ( $TiC_x$ ,  $TiB_x$ ,  $TiN_x$  и т. д.), хотя и близка к ней.

Одним из эффективных приемов повышения температуры синтеза химических соединений является комбинация металлотермической реакции и собственно реакции СВС. Горение СВС-систем термитного типа [4], как правило, обеспечивает такие температуры процесса, которые превышают температуру плавления продуктов СВС (до 4 500 К). Поэтому после прохождения фронта продукты горения состоят из расплава оксида металла-восстановителя ( $Al_2O_3$ ) и литого целевого продукта (интерметаллидов, карбидов, боридов, силицидов) [4, 5]. Под действием гравитационных сил, вследствие неравенства плотностей продуктов реакции горения, обычно имеет место фазоразделение: металлическая (более плотная) фаза

оседает, а оксидная (менее плотная) всплывает. В общем случае после завершения горения и кристаллизации продукты горения СВС-систем термитного типа представляют собой слиток, состоящий из двух частей — металлической и оксидной [5, 6]. Если время фазоразделения больше времени кристаллизации продуктов горения, фазоразделение не происходит.

Реализация высоких температур синтеза приводит к образованию газообразных продуктов реакции (пары Al, субоксиды и т. д.). Интенсивное газовыделение в процессе горения вызывает диспергирование продуктов синтеза и снижает эффективность выхода целевого продукта в слиток. Диспергирование литых СВС-продуктов всегда рассматривалось как негативный процесс, поэтому были разработаны основные приемы подавления этого явления, например синтез под избыточным давлением газов (в реакторах) [7], в условиях воздействия центробежных сил (в центрифугах) [8], разбавление исходных систем инертным продуктом ( $Al_2O_3$ ) [9] или комбинации этих приемов.

Цель настоящей работы — изучение горения и формирования диспергированных литых продуктов синтеза при горении СВС-составов термитного типа в виде тонких слоев, когда не образуется сплошного слоя литых продуктов. Впервые процесс диспергирования рассматривается как методический инструмент для управления процессом синтеза с целью получения литых гранулированных продуктов

заданного размера, сформированных непосредственно в процессе СВС.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов высококалорийных смесей использовали порошки оксида никеля (II) марки «ч» и алюминия марки АСД-1. После взвешивания исходные реагенты смешивали в планетарном смесителе в течение 15 мин. Объектом исследования выбраны три модельные смеси, стехиометрический состав каждой из них (таблица) рассчитывали исходя из того, какой алюминид никеля должен быть получен:  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$  или  $NiAl_3$ .

Общая схема экспериментов представлена на рис. 1. Приготовленные смеси наносили тонким слоем на графитовые или кварцевые подложки. Плотность засыпки составов составляла  $1.2 \div 1.4 \text{ г/см}^3$ . В экспериментах варьировали высоту слоя засыпки от 0.25 до 4 мм и степень разбавления инертным продуктом ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) до 20 % (по массе). Высота подложки составляла 10 мм, длина  $150 \div 200$  мм, ширина

110 мм.

Распространение фронта горения по образцу фиксировали на видеокамеру, расположенную на уровне слоя (рис. 1,а). Влияние диспергированных частиц на характер распространения фронта горения исследовали с применением подложек из кварцевого стекла, а видеокамеру устанавливали под подложкой (рис. 1,б).

Для получения четкого изображения светящегося образца в процессе горения использовали световые фильтры. Время горения составов определяли по результатам компьютерной обработки видеосъемок и затем рассчитывали среднюю линейную скорость горения  $u$ .

После сгорания диспергированные продукты собирали и исследовали размер и морфологию частиц на универсальном металлографическом микроскопе Axiovert 200 MAT/M и сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### Закономерности горения

Исследования показали, что горение всех трех исследуемых составов (см. таблицу) протекает в стационарном режиме с постоянной скоростью  $u$  и характеризуется полным плавлением продуктов реакции при всех значениях высоты слоя засыпки  $h$ .

Зависимости скорости распространения фронта горения от высоты слоя представлены на рис. 2. Видно, что для первых двух составов скорости горения необычно высокие ( $u = 500 \div 600 \text{ мм/с}$ ). В работах [10, 11] при исследовании горения изучаемых составов в тугоплавких формах для состава № 1 получена скорость горения  $u = 60 \text{ мм/с}$ , для состава № 2 —  $u = 12 \text{ мм/с}$ . Столь сильное отличие скоростей горения свидетельствует о смене механизма горения при переходе к горению с открытой поверхностью. Ранее в работе [12] было установлено сильное влияние процесса диспергирования на горение термитных систем в длинном канале с открытой поверхностью. Авторы предположили, что высокая скорость фронта горения определяется конвективным движением «огненного вала» вдоль канала, который формируется из газообразных продуктов горения и диспергированного вещества (частиц).

Исследуемые экзотермические составы и их расчетная температура горения

Номер состава	Схема взаимодействия	Расчетная температура горения $T_{ad}$ , К
1	$3NiO + 3Al \rightarrow Ni_3Al + Al_2O_3$	3000
2	$3NiO + 5Al \rightarrow 3NiAl + Al_2O_3$	2999
3	$3NiO + 11Al \rightarrow 3NiAl_3 + Al_2O_3$	2326

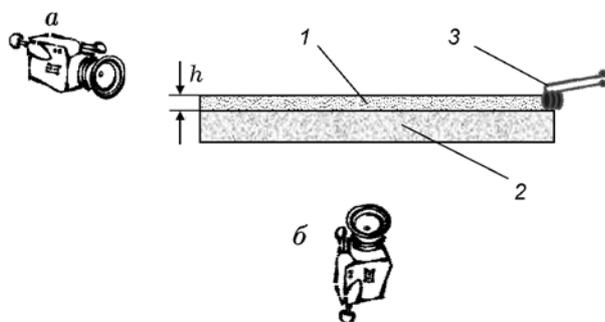


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 — слой экзотермической смеси, 2 — графитовая подложка, 3 — инициирующая спираль; а — расположение видеокамеры для исследования горения составов, нанесенных на графитовые подложки, б — на прозрачные кварцевые подложки

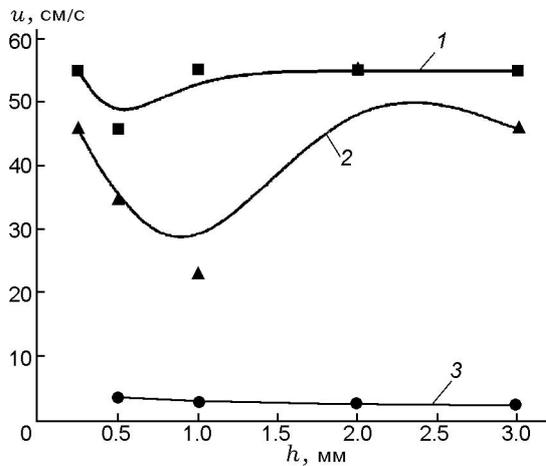


Рис. 2. Зависимость скорости горения экзотермических составов от высоты слоя смеси: 1 —  $3\text{NiO} + 3\text{Al} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 —  $3\text{NiO} + 11\text{Al} \rightarrow 3\text{NiAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 —  $3\text{NiO} + 5\text{Al} \rightarrow 3\text{NiAl} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Видеорегистрация процесса горения систем в форме тонких слоев показала, что горение составов № 1 и 2 всегда сопровождается возникновением конвективного двухфазного потока, состоящего из горячих газов и диспергированных продуктов реакции (рис. 3). По-видимому, «высокоскоростное» горение первых двух составов можно объяснить наличием верхней открытой поверхности и возникновением при горении конвективного двухфазного потока. Диспергированные частицы высокотемпературного расплава продуктов горения, попадая на открытую поверхность исходного состава, зажигают смесь перед фронтом горения. В результате возникает многоочаговое горение, что способствует увеличению скорости фронта.



Рис. 3. Характерный вид распространения фронта горения по образцу ( $3\text{NiO} + 3\text{Al} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ )

Для проверки данного предположения были проведены серии экспериментов, в которых процесс снимали через кварцевую подложку камерой, расположенной под образцом. Используемый в экспериментах видеорекордер (Canon HFМ36) позволяет снимать с частотой 25 кадр/с. На рис. 4 представлены фрагменты видеосъемки горения систем № 1 и 2, сделанные с интервалом 0.12 с (каждый третий кадр). Значение  $t = 0$  соответствует моменту прохождения фронта через метку, установленную на подложке. На первых двух кадрах видно, что перед фронтом горения возникают отдельные очаги. Затем очаги укрупняются и происходит их слияние (кадры 4–6). Наблюдаемое многоочаговое зажигание смеси перед фронтом приводит к существенному увеличению скорости горения.

С понижением калорийности состава доля диспергированных продуктов горения заметно снижается [8, 12]. В таких условиях возникновение очагов инициирования открытой поверхности исходной смеси невозможно. Поэтому скорости горения тонких слоев состава № 3 более близки к скоростям горения состава в цилиндрических тугоплавких оболочках.

Анализ представленных на рис. 2 данных выявил необычное поведение скорости горения составов при уменьшении высоты слоя смеси. Для первых двух систем в интервале  $h = 3 \div 1$  мм скорости горения снижаются. Затем при  $h < 1$  мм наблюдается заметное увеличение скорости горения. Влияние высоты слоя на скорость горения состава № 3 не столь значительно.

Согласно классическим представлениям о горении гетерогенных систем зависимость скорости горения от диаметра реакционного объема или высоты слоя характеризуется монотонным падением скорости горения с уменьшением характерного размера. Существуют предельные значения диаметра образца, при которых смесь способна к горению (предел горения).

Но известны экспериментальные данные, не совпадающие с устоявшимися теоретическими представлениями. Так, в работе [13] для спрессованных образцов из порошковых смесей титан — бор и цирконий — бор максимальное значение скорости горения наблюдалось при минимальной толщине образца, а на кривой зависимости скорости горения от диаметра имеется минимум. Данные работы [13]

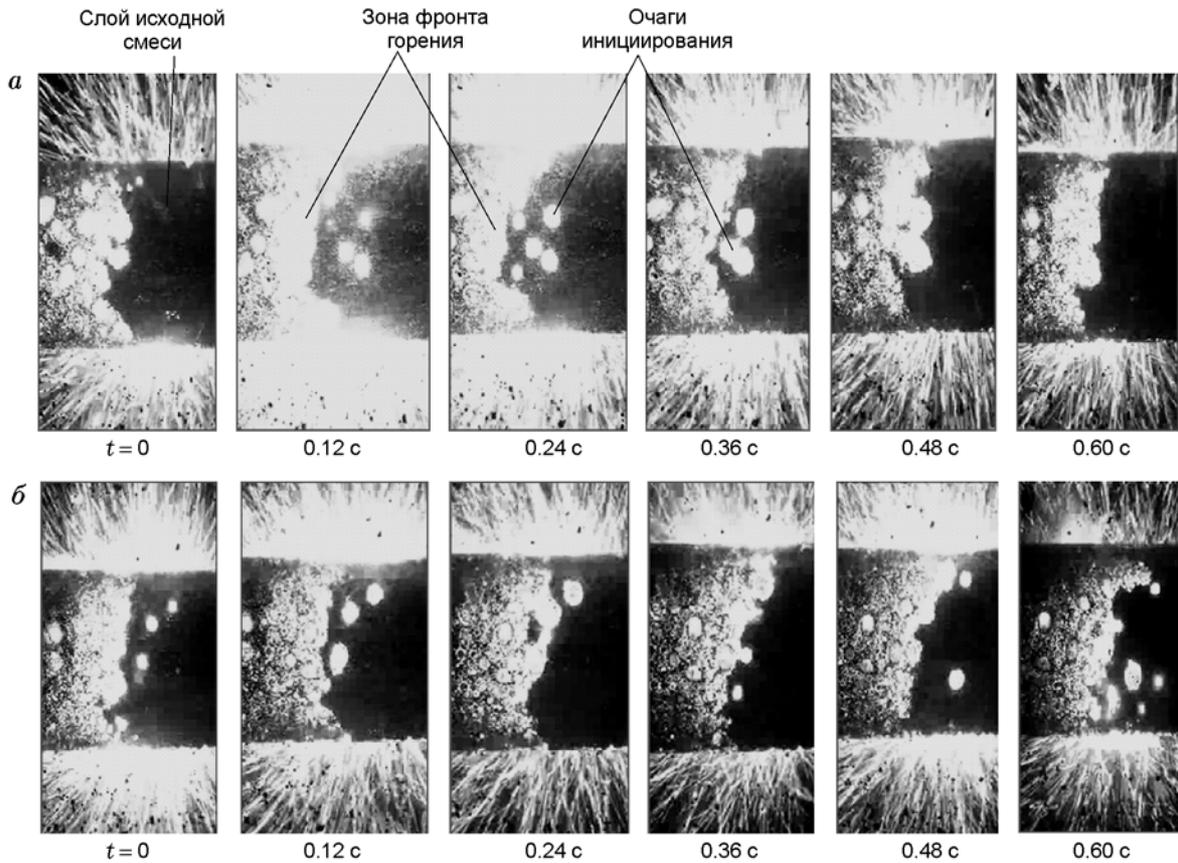


Рис. 4. Фрагменты видеозаписи распространения фронта горения по образцу (вид снизу — через кварцевое стекло):

*a* —  $3\text{NiO} + 3\text{Al} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , *b* —  $3\text{NiO} + 5\text{Al} \rightarrow 3\text{NiAl} + \text{Al}_2\text{O}_3$

и полученные в настоящей работе зависимости  $u(h)$  качественно согласуются.

Сложная зависимость скорости горения при увеличении высоты засыпки экзотермического слоя для первых двух составов, по-видимому, является результатом взаимодействия конвективных движений двухфазного потока вдоль поверхности смеси и расплава продуктов горения в глубь смеси.

#### Закономерности диспергирования и формирования продуктов горения в виде гранул

Анализ сгоревших образцов выявил, что горение составов № 1 и 2 сопровождается практически полным диспергированием (разбросом) продуктов сгорания (более 95 %). Величина диспергирования не зависит от высоты засыпки слоя в исследуемом интервале значений  $0.25 \div 4$  мм.

Исследование морфологии диспергирован-

ных частиц (рис. 5, *a, б*) на оптическом микроскопе показало, что форма частиц близка к сферической, а их размер лежит в диапазоне  $100 \div 300$  мкм. Микроанализ поверхности частиц на электронном микроскопе выявил, что частицы состоят из двух фаз. Одна полусфера формируется из металлической фазы, другая — из оксидной (рис. 5, *в*).

Для системы № 3 характерны невысокие скорости распространения фронта горения ( $u = 4.5 \div 2.0$  мм/с) (см. рис. 2). Анализ сгоревших образцов показал, что разброс продуктов сгорания незначительный (менее 3 %) и все продукты расположены на графитовой подложке. При этом оксидная фаза формирует непрочный спеченный каркас, на котором распределены металлические капли (см. рис. 5, *г*) размером  $2 \div 4$  мм. При незначительном механическом воздействии металлические капли легко отделялись от слоя оксидной фазы. Как видно из видеоизображений процесса горения систе-

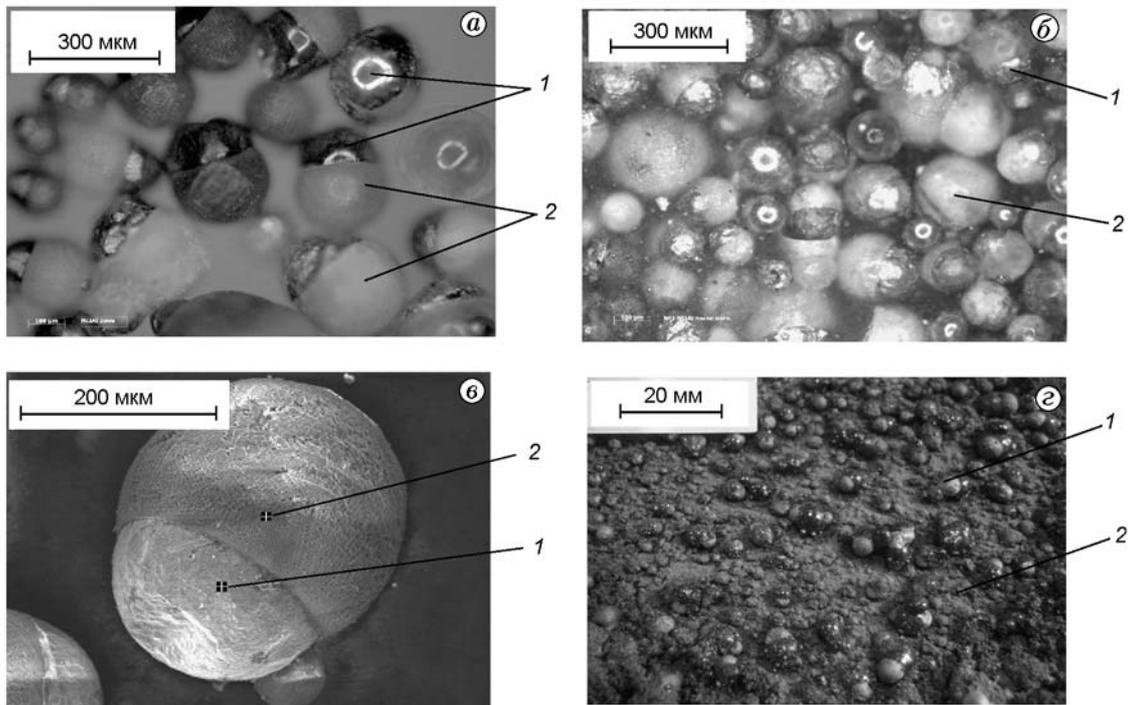


Рис. 5. Микрофотографии диспергированных продуктов горения:

*a* —  $3\text{NiO} + 3\text{Al} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , *б* —  $3\text{NiO} + 5\text{Al} \rightarrow 3\text{NiAl} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , *в* —  $3\text{NiO} + 3\text{Al} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , результаты микроанализа: 1 — Ni — 81.2, Al — 17.6, O — 1.2 %, 2 — Al — 53.9, O — 46.1 %; *г* —  $3\text{NiO} + 11\text{Al} \rightarrow 3\text{NiAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 — металлическая фаза, 2 — оксидная фаза

мы № 3, металлические капли формируются непосредственно вблизи волны горения путем коалесценции, а также капиллярного дрейфа металлического расплава [14]. С точки зрения классических представлений это можно трактовать как вырожденный режим фазоразделения литых продуктов горения в СВС-системах термитного типа [4].

Фазовый анализ металлических частиц показал, что каждая капля содержит, как правило, две интерметаллидные фазы. Их сочетание зависит от соотношения компонентов смеси. При горении состава № 1 формируются частицы, состоящие из интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{NiAl}$ , при горении состава № 2 — из  $\text{NiAl}$  и  $\text{NiAl}_3$ , состава № 3 — из  $\text{NiAl}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Анализ оксидной фазы всех трех систем не выявил заметных различий в фазовом составе. Во всех случаях оксидная фаза состояла из оксида алюминия (корунд).

В экспериментах исследовалось влияние высоты слоя экзотермической засыпки на диаметр диспергированных частиц (рис. 6). Наиболее сильное влияние обнаружено при горе-

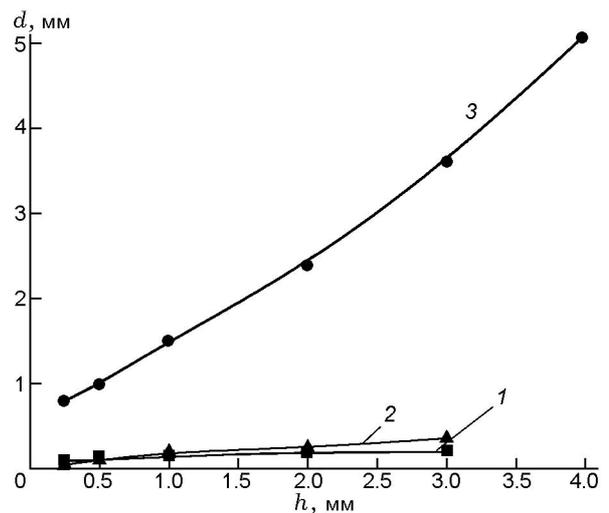


Рис. 6. Влияние толщины слоя засыпки на диаметр формируемых диспергированных частиц:

1 —  $3\text{NiO} + 11\text{Al} \rightarrow 3\text{NiAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 —  $3\text{NiO} + 5\text{Al} \rightarrow 3\text{NiAl} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 —  $3\text{NiO} + 3\text{Al} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$

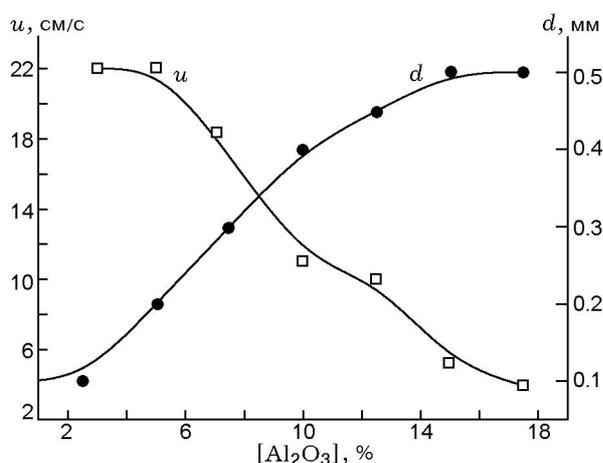


Рис. 7. Влияние концентрации инертного разбавителя ( $Al_2O_3$ ) на скорость горения и диаметр диспергированных частиц ( $3NiO + 3Al \rightarrow Ni_3Al + Al_2O_3$ )

нии слабоэкзотермической системы № 3: диаметр частиц увеличился более чем в шесть раз (от 0.8 до 5.1 мм). Напротив горение высокоэкзотермических составов № 1 и 2 при различных значениях высоты слоя не приводит к существенному изменению диаметра диспергированных частиц. Общий для первых двух систем интервал изменения диаметра составил  $0.1 \div 0.25$  мм.

Таким образом, можно предположить, что калорийность составов является эффективным параметром для управления размерами диспергированных частиц. Это предположение подтверждают результаты, приведенные на рис. 7. Видно, что при снижении калорийности состава № 1 путем введения инертного разбавителя ( $Al_2O_3$ ) размер формируемых металлических гранул заметно увеличивается — с 0.1 до 0.5 мм.

Из литературы известно, что в процессе алюминотермического восстановления размер первичных капель, формируемых за фронтом горения, соизмерим с размером частиц металла-восстановителя [15]. Дисперсионный анализ используемого в экспериментах алюминиевого порошка показал, что основная доля его частиц имеет размеры  $20 \div 40$  мкм. Размеры диспергированных частиц для составов № 1 и 2 лежат в диапазоне  $100 \div 300$  мкм.

Можно предположить, что формирование капель металлической фазы начинается в зоне химического превращения волны горения и продолжается непосредственно вблизи волны

горения. Размер капель растет в результате их коалесценции. Из-за небольшого времени пребывания продуктов горения в зоне реакции и непосредственно вблизи нее рост капель ограничен, затем продукты уносятся возникающим конвективным газовым потоком. Этим объясняется слабое влияние толщины слоя засыпки на размер диспергированных частиц в экспериментах с высокоэкзотермическими составами № 1 и 2, в которых в результате интенсивного газообразования наблюдается полный унос капель, сформированных непосредственно вблизи волны горения. Это ограничивает дальнейшее укрупнение диспергированных продуктов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На модельных системах изучено горение тонких слоев СВС-систем термитного типа. Исследованы закономерности формирования диспергированных продуктов в процессе синтеза литых СВС-материалов. Показано, что для управления процессом диспергирования литых продуктов синтеза эффективными параметрами являются степень разбавления смеси инертным продуктом и высота засыпки или их комплексное воздействие.

Разработанные приемы управления процессом диспергирования литых продуктов горения могут быть использованы для решения практических задач, таких как получение (в одну стадию) гранулированных высокотемпературных материалов с размером частиц  $0.2 \div 4$  мм.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 204, № 2. — С. 366–369.
2. Merzhanov A. G. Self-propagating high temperature synthesis: Twenty years of search and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials / Z. A. Munir, J. B. Holt et al. (Eds). — New York: VCH, 1990. — P. 1–53.
3. Merzhanov A. G., Sharivker S. Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of carbides, nitrides, and borides // Materials Science of Carbides, Nitrides, and Borides / Y. G. Gogotsi, R. A. Andrievski (Eds). — Kluwer Acad. Publ., 1999. — P. 205–222.
4. Мержанов А. Г., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Самораспространяющийся вы-

- сокотемпературный синтез литых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 255, № 1. — С. 120–123.
5. **Yukhvid V. I., Vishnyakova G. A., Silyakov S. L., Sanin V. N., Kachin A. R.** Structural macrokinetics of aluminothermic SHS processes // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 1996. — V. 5, N 1. — P. 93–105.
  6. **Юхвид В. И.** Закономерности фазоразделения в металлотермических процессах // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. — 1980. — № 6. — С. 61–64.
  7. **Юхвид В. И., Боровинская И. П., Мерзханов А. Г.** Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 3. — С. 30–32.
  8. **Yukhvid V. I., Sanin V. N., Merzhanov A. G.** The influence of high artificial gravity on SHS processes // Processing by Centrifugation / L. L. Regel, W. R. Wilcox (Eds). — Kluwer Academic, 2001. — ISBN 0-306-46654-6.
  9. **Силяков С. Л.** Закономерности и механизм СВС литых тугоплавких материалов и покрытий при атмосферном давлении в системах оксид — восстановитель — неметалл: дис. ... канд. техн. наук / ИСМАН. — Черноголовка, 1995.
  10. **Sanin V. N., Yukhvid V. I., Merzhanov A. G.** The influence of high-temperature melt infiltration under centrifugal forces on SHS processes in gasless systems // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2002. — V. 11, N 1. — P. 31–44.
  11. **Ignat'ev A. N., Shiriaeva M. Y., Kovalev D. Y., Ponamarev V. I., Sanin V. N., Yukhvid V. I.** Dynamics of phase and chemical transformation in the combustion wave of the thermit composition NiO/Ni/Al // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. — 2005. — V. 14, N 1. — P. 41–53.
  12. **Санин В. Н., Силяков С. Л., Юхвид В. И.** Распространение фронта горения по длинномерному каналу // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 27, № 6. — С. 29–33.
  13. **Филоненко А. К., Бунин В. А., Вершинников В. И.** Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов // Хим. физика. — 1982. — Т. 1, № 2. — С. 260–264.
  14. **Кирдяшкин А. И., Китлер В. Д., Саламатов В. Г., Юсупов Р. А.** Особенности структурной динамики высокотемпературных металлотермических процессов на примере системы FeO—A—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 80–84.
  15. **Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф., Лаппо С. И.** Алюминотермия. — М.: Металлургия, 1978. — С. 205.

*Поступила в редакцию 14/IX 2010 г.,  
в окончательном варианте — 13/VI 2011 г.*