

А. В. Симонян, В. А. Горшков, В. И. Юхвид

Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черноголовка

*Изучены закономерности и механизм горения системы NiO — Al под давлением газа. Показано, что давление подавляет разброс исходной смеси и позволяет получать конечные продукты горения в литом виде. Определены химический состав, пределы горения и область получения литых интерметаллидов по соотношению реагентов.*

Химическое превращение в смесях никеля и алюминия можно осуществить в режиме горения [1]. Закономерности и механизм этого процесса хорошо изучены [2]. Известны попытки синтеза в режиме горения литых алюминидов никеля из смеси оксидов никеля с алюминием при атмосферном давлении [3]. Однако горение таких смесей при атмосферном давлении протекает во взрывоопасном режиме и сопровождается большими потерями массы. Известно, что избыточное давление газа и перегрузка подавляют разброс вещества при горении высокоэзотермических оксидных смесей и позволяют получать высокий выход целевых продуктов, близкий к расчетному [4–7].

Цель настоящей работы — исследовать закономерности и механизм синтеза алюминидов никеля в режиме горения из смесей с различным соотношением NiO и Al под давлением газа.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали NiO марки «ч» и Al марки АСД-1. Смеси компонентов помещали в кварцевые стаканчики диаметром 26 ÷ 27 мм. Начальная масса смеси  $M_0$  во всех экспериментах составляла 30 г, высота слоя смеси 45 ÷ 60 мм, а начальная плотность менялась в пределах от 0,95 до 1,3 г/см<sup>3</sup> в зависимости от соотношения реагентов. Эксперименты проводили в бомбе постоянного давления в атмосфере азота при начальном давлении 4 МПа. В опытах осуществляли видеосъемку процесса горения, измеряли конечную массу литых продуктов синтеза  $M_m$  и массу металлического слоя  $m_m$ .

Обработка материалов видеосъемок позволила изучить режимы горения и рассчитать линейную скорость горения  $U$ . На рис. 1 приведена средняя по высоте таблетки скорость горения. Потерю массы при горении ( $\theta_s$ ), массовую долю литого слоя интерметаллида в продуктах синтеза ( $\theta_m$ ) и полноту извлечения литого интерметаллида из шихты ( $\eta_m$ ) определяли по формулам

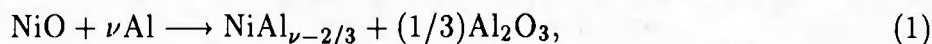
$$\theta_s = \frac{M_0 - M_m}{M_0} 100 \%, \quad \theta_m = \frac{m_m}{M_e} 100 \% = \frac{m_m}{M_0} 100 \%, \quad \eta_m = \frac{m_m}{m_0} 100 \%.$$

Здесь  $M_0 = M_e = m_m + m_{ox} + m_s$ ,  $m_{ox}$  — масса шлака,  $m_s$  — масса диспергированного вещества;  $m_0$  — расчетная масса интерметаллида в продуктах горения;  $M_e$  — масса

конечных продуктов горения. Значение  $m_0$  рассчитывали по формуле

$$m_0 = M_0 \frac{\mu_{Ni} + (\nu - (2/3)Al) \mu_{Al}}{\mu_{NiO} + \nu \mu_{Al}}$$

исходя из уравнения химического превращения



где  $\mu_{NiO}$  — молекулярная масса NiO,  $\mu_{Ni}$  и  $\mu_{Al}$  — атомные массы Al и Ni. Состав литых интерметаллидов определяли с помощью химического и рентгенофазового анализов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В предварительных экспериментах было показано, что с ростом давления от 0,1 до 4 МПа разброс исходной смеси при горении уменьшается от  $\approx 100$  до  $\approx 2-3\%$ . Поэтому основную серию экспериментов проводили при давлении 4 МПа. Было обнаружено, что система NiO — Al способна к горению при  $1/3 < \nu < 11/3$ . При недостатке ( $\nu = 1/3$ ) и избытке алюминия ( $\nu = 11/3$ ) составы затухают, не догорев до конца. Обнаружен также предел по выходу металлической фазы в слиток при  $\nu \approx 0,36$ . В интервале  $1/3 < \nu < 11/3$  фронты горения имеют искривленную форму, которая меняется при перемещении фронта по смеси. Неровности составляют  $1 \div 3$  мм. Скорость горения примерно постоянна на базовых отрезках, равных 1 см. Все образцы после горения имеют литой вид и четкую границу между «металлическим» и оксидным слоями.

Результаты экспериментов приведены на рис. 1 и 2, где  $\alpha_{Al}$  — массовая доля Al в исходной смеси, вычисляемая по формуле  $\alpha_{Al} = [\nu \mu_{Al} / (\mu_{NiO} + \nu \mu_{Al})] 100\%$ . Из рисунков

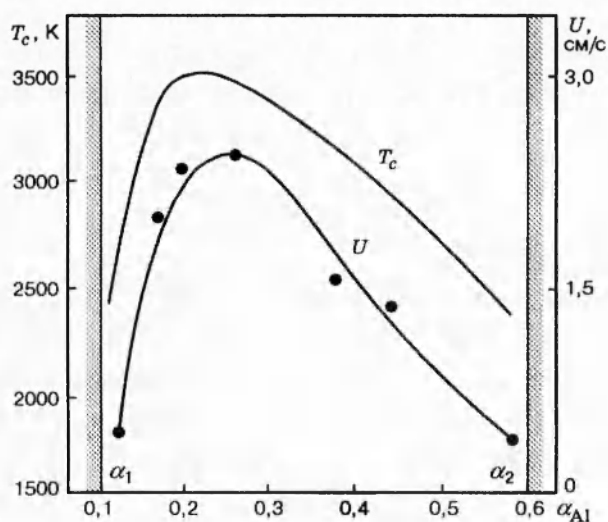


Рис. 1

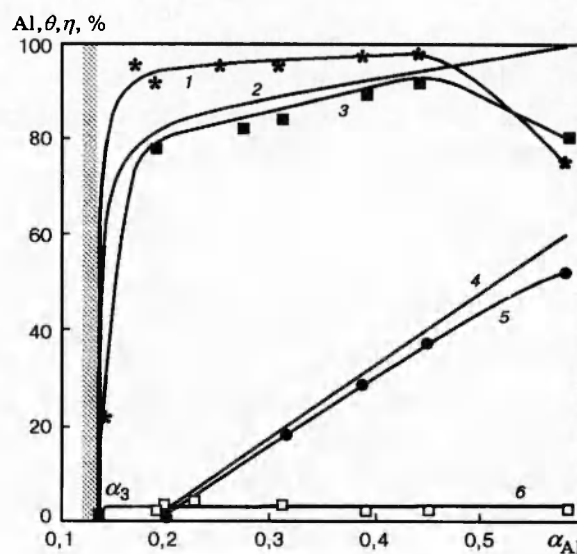


Рис. 2

Рис. 1. Влияние массовой доли алюминия в исходной смеси на скорость и расчетную температуру горения ( $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — пределы горения)

Рис. 2. Влияние массовой доли алюминия в исходной смеси на содержание Al в слитке, потери вещества при горении, выход интерметаллидов в слиток:

1 —  $\eta_m$ , 2 —  $\theta_c$ , 3 —  $\theta_m$ , 4 —  $Al_c$ , 5 —  $Al_e$ , 6 —  $\theta_s$ ;  $\alpha_3$  — предел фазоразделения

Температуры равновесного ликвидуса для системы Ni — Al

$\alpha_{Al}, \%$	$Al_c, \%$	$T_{max}, K$	$T_c, K$	$\alpha_{Al}, \%$	$Al_c, \%$	$T_{max}, K$	$T_c, K$
0,19	0	1726	3480	0,44	38,2	1873	2800
0,31	18,2	1793	3200	0,57	53,2	1373	2326
0,37	28,3	1893	3000				

следует, что с ростом  $\alpha_{Al}$  в исходной смеси значения  $U$ ,  $\eta_m$  и  $\theta_m$  проходят через максимум, содержание Al в слитке непрерывно возрастает, а  $\theta_s$  практически не изменяется. На рис. 1 и 2 приведены также расчетные характеристики: температура горения  $T_c$ , вычисленная по методике [8], содержание алюминия в слитке  $Al_c$  и массовая доля металлического слоя  $\theta_c$ , рассчитанные по формулам

$$Al_c = \frac{(\nu - 2/3) \mu_{Al}}{\mu_{Ni} + (\nu - 2/3) \mu_{Al}} 100 \%, \quad \theta_c = \frac{m_0}{M_0} 100 \%$$

Из сопоставления кривых для  $U(\alpha_{Al})$  и  $T_c(\alpha_{Al})$  видно, что их тенденции совпадают, но максимум скорости смещен в область больших  $\alpha_{Al}$  (см. рис. 1). Температура горения превышает температуру плавления всех возможных интерметаллидов в системе Ni — Al (см. таблицу) и  $Al_2O_3$  ( $T_m = 2320 K$ ) [9].

Из рис. 2 следует, что целевые «металлы» неполностью переходят из шихты в слиток ( $\theta_m < \theta_c$ ,  $\eta_m < 1$ ), при этом содержание Al в слитке мало отличается от расчетного. По данным рентгенофазового анализа фазовый состав литых интерметаллидов в большинстве случаев соответствует их химическому составу и диаграмме состояния.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для объяснения полученных результатов рассмотрим механизм горения и фазоразделения. В случае плавящихся при горении систем связь скорости горения с определяющими параметрами имеет вид [10, 11]

$$U_0^2 = A_1 \chi \exp(-E/RT_c) \quad \text{для } E/RT_c \gg 1, \quad (2)$$

$$U_0^2 = A_2 \chi (T_c - T_*) \quad \text{для } E \sim RT_c, \quad (3)$$

где  $\chi = \lambda/\rho c$  — коэффициент температуропроводности в зоне химического превращения,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $\rho$  — плотность,  $c$  — теплоемкость,  $E$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $A_1$  и  $A_2$  — слабо меняющиеся величины,  $T_*$  — температура начала химического превращения. Параметры  $T_c$ ,  $\lambda$  и  $\rho$  являются функциями содержания металла в реагирующей смеси [12]:

$$\lambda = \lambda_m \varepsilon_m + \lambda_0 (1 - \varepsilon_m), \quad \rho = \rho_m \varepsilon_m + \rho_0 (1 - \varepsilon_m),$$

$T_c = T_c(\alpha_m)$  (см. рис. 1), где  $\varepsilon$  — объемная доля металла в системе;  $\lambda_m$ ,  $\rho_m$  и  $\lambda_0$ ,  $\rho_0$  — коэффициенты теплопроводности и значения плотности соответственно металла и оксида, а  $\varepsilon_m$  и  $\alpha_m$  связаны соотношением  $\varepsilon_m = 1/[1 + (\rho_m/\rho_0)(1 - \alpha_m)/\alpha_m]$ . Усредняя значения  $\lambda_m$  и  $\lambda_0$ ,  $\rho_m$  и  $\rho_0$  в зоне химического превращения  $\langle \lambda_0 \rangle = (\lambda_{NiO} + \lambda_{Al_2O_3})/2 \approx 17 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ,  $\langle \lambda_m \rangle = (\lambda_{Al} + \lambda_{Ni})/2 \approx 170 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ,  $\rho_m = (\rho_{Al} + \rho_{Ni})/2 \approx 5,8 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_0 = (\rho_{Al_2O_3} + \rho_{NiO})/2 \approx 5,70 \text{ г/см}^3$  [13, 14] и полагая  $c_0 = 1260 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ , получаем

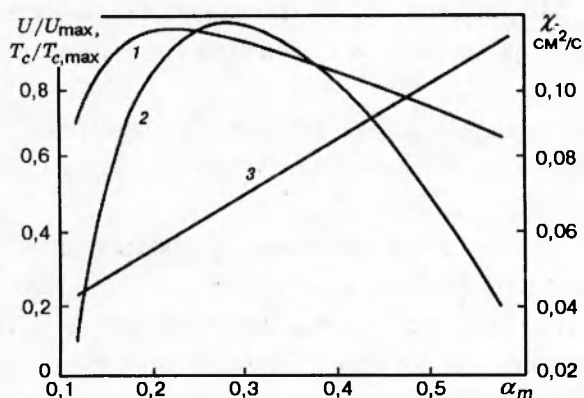


Рис. 3. Влияние  $\alpha_m$  на расчетные характеристики:

1 — относительная температура горения ( $T_c/T_{c,\max}$ ), 2 — относительная скорость горения ( $U/U_{\max}$ ), 3 — коэффициент температуропроводности во фронте горения ( $\chi$ )

расчетную зависимость  $\chi$  от  $\alpha_m$  (рис. 3). На этом же рисунке нанесены относительная скорость горения  $U/U_{\max}$ , рассчитанная по формуле (3), и расчетная относительная температура горения  $T_c/T_{c,\max}$ . Видно, что тенденции изменения скорости и температуры те же, что и в эксперименте. Следовательно, смещение максимума  $U$  в сторону больших  $\alpha_m$  может быть связано с конкурирующим ростом  $\chi(\alpha_m)$ . Следует отметить, что обработка результатов по формуле (2) не позволяет получить нужную тенденцию изменения скорости, что свидетельствует в пользу малых значений энергии активации при горении системы NiO — Al.

Для объяснения неполноты выхода целевого металла получим связь  $\theta_m$  и  $\theta_c$ . Из баланса массы имеем

$$\theta_m = \theta_c(1 - \theta_s) \eta_{ph}, \quad (4)$$

где  $\eta_{ph} = f(T_c, \chi, d_f)$  — полнота фазоразделения в конечных жидких продуктах [7],  $d_f$  — диаметр реакционного объема. Из (4) следует, что потери металла связаны, с одной стороны, с диспергированием расплава при горении, с другой — с потерями за счет неполноты выхода в слиток металлических капель из двухфазного расплава продуктов синтеза. Поскольку глубина диспергирования в экспериментах не превышала  $2 \div 3\%$ , формулу (4) можно переписать в виде  $\theta_m \approx \theta_c \eta_{ph}$ , где  $\eta_{ph}$  зависит, главным образом, от начальной температуры горения и скорости охлаждения расплава  $f(d_f, \chi)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34011).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Найбороденко Ю. С., Итин В. И., Мержанов А. Г. и др. Безгазовое горение смеси металлов и самораспространяющийся высокотемпературный синтез интерметаллидов // Изв. вузов. Физика. 1973. Т. 10, № 6. С. 145–146.
2. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.
3. Подельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н. Алюминиды. Киев: Наук. думка, 1965.
4. Мержанов А. Г., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез чистых тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255, № 1. С. 120–124.

5. Юхвид В. И., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 3. С. 30–32.
6. Merzhanov A. G., Yukhvid V. I. Self-propagating high temperature synthesis in the field of a centrifugal force // Proc. US-Japanese Workshop on Synthesis. Tokyo, Japan, 1990. P. 1–21.
7. Юхвид В. И. Структурная динамика систем оксид металла — алюминий — углерод // Проблемы структурной макрокинетики. Черногловка, 1990. С. 108–123.
8. Мержанов А. Г., Китаин М. М., Гольдшлегер У. И., Штейнберг А. С. Термодинамический анализ взаимодействия окислов железа с металл-кислородной смесью // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237, № 2. С. 391–394.
9. Лившиц Б. Г. Металлография. М: Металлургия, 1990.
10. Хайкин Б. И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногловка, 1975. С. 227–245.
11. Yukhvid V. I. Combustion processes forming high-temperature melts // Proc. Joint Meeting of the Soviet and Italian Sections of the Combustion Institute. Pisa, Italy, 1990. P. 431–434.
12. Лыков А. В. Теплообмен. М.: Энергия, 1972.
13. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Меликовой. М.: Энергоиздат, 1991.
14. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.

*Поступила в редакцию 6/V 1996 г.*

---