

УДК 536.46

## О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ СВС-СОСТАВОВ ОТ МИКРОСТРУКТУРЫ СРЕДЫ

А.С.Рогачев, С.Г.Вадченко, Н.А.Кочетов, С.А.Рогачев, Л.М.Умаров

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

142432Россия, г.Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, 8

### Аннотация

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на использовании процессов горения для производства различных порошков, материалов и изделий, является перспективной технологией, которая находит все более широкое применение в промышленности. Большой вклад в развитие СВС внесли работы Института Проблем Горения, его директора-основателя профессора Г.И.Ксандопуло, и Генерального директора Института профессора З.А.Мансурова. Одной из важнейших характеристик процесса СВС является линейная скорость распространения горения. Она во многом определяет производительность синтеза; определенные величины скорости важны как для получения равномерных условий синтеза материалов, так и для перспективных пиротехнических приложений данных составов. Классическая теория горения однозначно связывает линейную скорость волны горения со скоростью химического тепловыделения в волне. Чаще всего предполагается, что в гетерогенных СВС-системах скорость реакции обратно пропорциональна размеру частиц. Однако экспериментальные результаты разных исследователей показывают, что при схожих размерах частиц реагентов величины скорости горения могут различаться в несколько раз. Это указывает на существование скрытых параметров, которые не учитываются в традиционных, квазигомогенных, моделях. Проведенные в данной работе экспериментальные исследования зависимостей скорости горения СВС-составов от размера частиц и механического активирования показали, что скорость горения может возрастать с увеличением размера частиц, причем этот эффект наблюдается как для безгазовых, так и для гибридных систем. Горение составов с узкими фракциями порошка происходит с более высокими скоростями, по сравнению с аналогичными составами, в которых исходные реагенты полидисперсные. Таким образом, лимитирующей стадией при распространении горения является не скорость химической реакции, а скорость теплопередачи между частицами смеси. Показано, что комбинация кратковременного механического активирования и холодной прокатки позволяет получать СВС-составы Ti-V с увеличенной на 50% скоростью горения. Полученные результаты могут найти применение в разработке безгазовых энергоемких составов с заданной скоростью горения и для оптимизации режимов синтеза материалов.

**Ключевые слова:** Горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, СВС, размер частиц, механоактивация

### Введение

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является перспективной технологией получения широкого спектра порошков, материалов и изделий [1, 2]. Суть этого метода состоит в том, что в смеси реагентов (как правило, порошкообразных) локально инициируется экзотермическая реакция, которая затем распространяется в виде волны горения по всей реакционной среде. Скорость распространения волны СВС во многом определяет производительность синтеза; этот параметр также имеет решающее значение для различных пиротехнических приложе-

ний СВС-составов. Результаты измерения скорости горения присутствуют в большинстве работ по СВС, но часто данные разных авторов для одного и того же состава сильно расходятся. Очевидно, что существует множество факторов, помимо химического состава реакционной смеси и температуры горения, которые влияют на скорость волны СВС. Эти факторы, по-видимому, связаны с микроструктурой реагирующей среды: размером и формой порошковых частиц, контактами между ними и т.д. Таким образом, исследование взаимосвязи режимов и скорости горения СВС-составов с их микроструктурой представляет актуальную научно-техническую задачу.

В классической теории горения линейная скорость фронта задается известной формулой Я.Б.Зельдовича [3, 4]:

$$U \approx \frac{1}{c\rho(T_c - T_0)} \sqrt{2Q \int_{T_0}^{T_c} \lambda \Phi(T) dT}.$$

Здесь  $Q$  – тепловой эффект реакции;

$c$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$  – теплоемкость, плотность и теплопроводность среды, соответственно;

$\Phi(T)$  – функция скорости химической реакции от температуры;

$T_0$  – начальная температура среды,

$T_c$  – максимальная температура горения.

В порошковых СВС составах  $\Phi(T)$  зависит, прежде всего, от размера частиц реагентов. Если один из реагентов плавится, то определяющим становится размер частиц тугоплавкого реагента. Согласно теории горения порошковых конденсированных составов, образующих твердые продукты реакции, скорость горения однозначно определяется средним размером частиц порошка (металла), при условии одномодального распределения частиц по размерам [5]. Большинство современных математических моделей предполагают однородность всех частиц и предсказывают обратную пропорциональную зависимость скорости горения от размера частиц [6]. В последнее время активно исследуются возможности механического структурирования СВС-составов в планетарных шаровых мельницах, что приводит к формированию двухуровневой микроструктуры среды: порошковые частицы

становятся композитными и обладают тонкой слоистой микроструктурой. Это оказывает существенное влияние как на скорость горения, так и на структуру и свойства продуктов [7-9]. В данной работе экспериментально исследованы зависимости скорости от размера частиц реагентов (в том числе механически структурированных), с целью проверить выводы теории.

### Эксперимент

Для исследования были выбраны три системы: две безгазовых  $Ti - Si$  и  $Ti - B$ , а также гибридная (фильтрационная)  $Ti - N_2$ . Использовался полидисперсный порошок титана ПТС-1. Для исследования узких размерных фракций этот порошок подвергался рассеиву на ситах, с помощью вибрационной машины. Фракции порошка взвешивались и строилось распределение по размерам. На рисунке 1 показано типичное распределение для порошка, который использовался в дальнейших экспериментах. Было замечено, что распределение зависит от партии порошка, но в целом размеры частиц остаются в одном диапазоне. Шаг экспериментального распределения зависел от размера имеющихся сит, и выявил неравномерность геометрических размеров частиц титана (штриховая линия на рисунке 1).

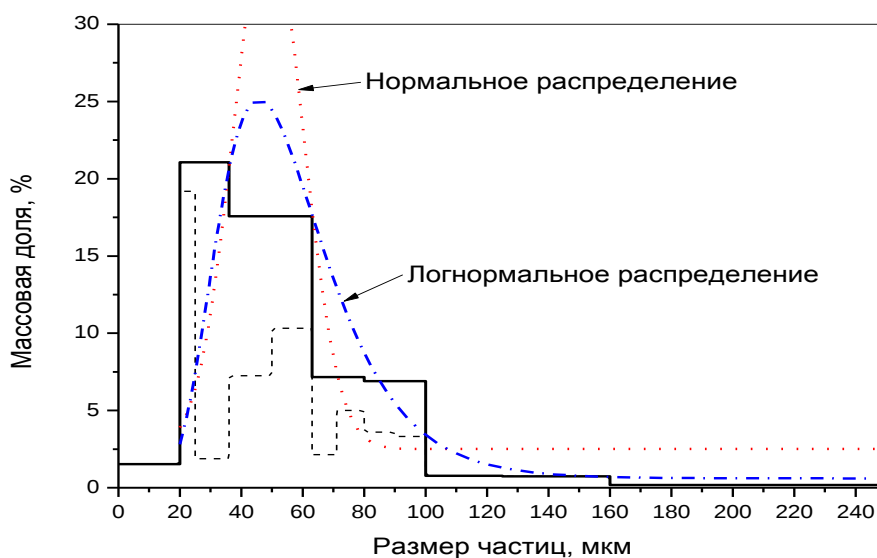


Рис. 1- Распределение по размерам частиц титана ПТС-1. Штриховая линия – результат ситового анализа, сплошная – огрубление до примерно равных размерных интервалов, порядка 20 мкм.

Однако огрубление распределения (сложение весовых долей на соседних ситах) и приведение размерного интервала к приблизительно постоянной величине около 20 мкм дало одномодальное распределение (сплошная гистограмма). Приближение этого распределения функциями Гаусса (нормальное распределение) и Логнормальной функцией показало, что экспериментальное распределение наилучшим образом соответствует логнормальному распределению. Форма частиц порошка наблюдалась и фотографировалась с помощью растрового электронного микроскопа ZeissUltraPlus. Фотографии частиц показаны на рисунке 2. Как видно из приведенных

микрофотографий, наиболее мелкая фракция состоит из округлых отдельных частиц, но средние и грубодисперсные фракции состоят из пористых сростков таких частиц и имеют форму дендритов. В поры такой частицы может не только проникать газовый реагент (азот), но и твердый неметаллический реагент (например, кремний, имеющий размер частиц менее 10 мкм). Таким образом, относительно крупные частицы могут при смешении с тонкодисперсным реагентом образовывать агломераты, содержащие горючее и окислитель, по которым может распространяться фронт реакции.

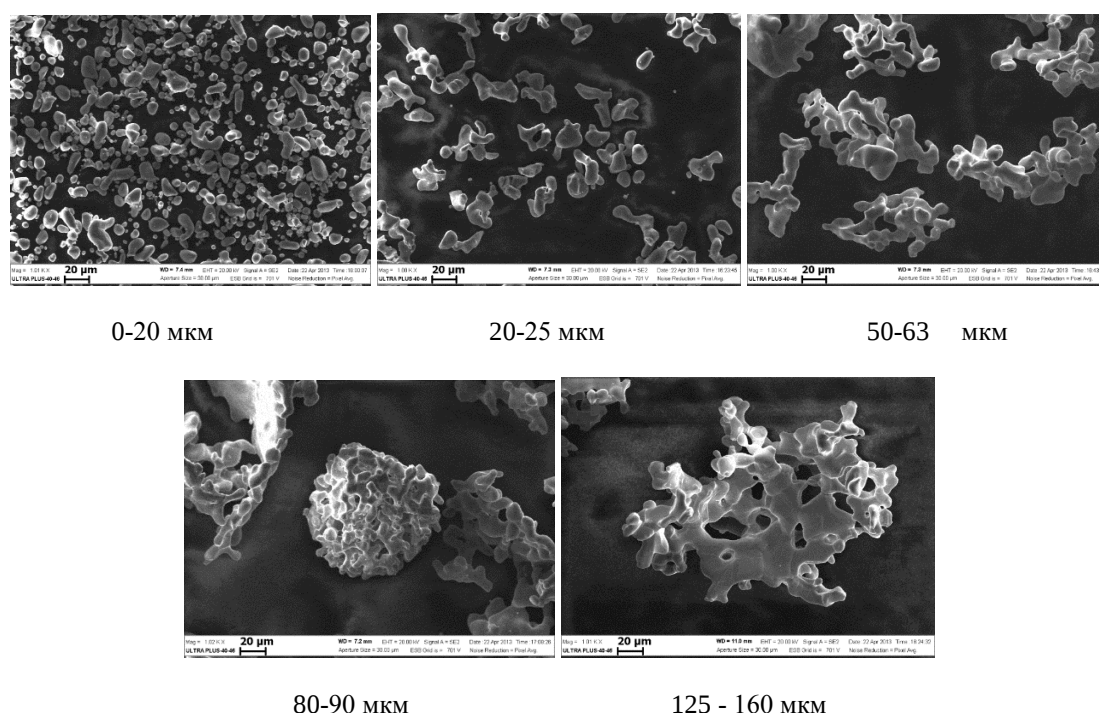


Рис. 2 - Частицы различных фракций титанового порошка ПТС-1

Для измерения скорости горения из порошка титана или смеси титана с кремнием методом холодного одноосного прессованияготавливались цилиндрические образцы диаметром 12 мм, высотой 15 мм и пористостью 50%. Образцы помещались в лабораторный реактор постоянного давления в атмосферу аргона (смеси титан-кремний) или особо чистого азота (образцы из титана) при давлении 1,2 атм. Горение инициировалось с верхнего торца образца поджигающей таблеткой состава  $Ti+0,6Si$ , которая, в свою очередь, инициировалась вольфрамовой спиралью. Процесс горения регистрировался с частотой 24 кадра в секунду видеокамерой Panasonic,

снабженной макрообъективом Computar-812. Результаты видеорегистрации записывались в цифровой форме и подвергались компьютерной обработке. Специально созданная для этой цели программа определяла положение фронта волны горения по градиенту яркости и строила зависимости координаты фронта от времени. Скорость горения и ее разброс определялись с помощью математического приближения экспериментальных кривых линейным законом.

Для экспериментального исследования процессов горения в масштабе отдельных частиц использовались те же порошки и их фракции, что и для макроскопических измерений, и тот же лабораторный реактор постоян-

ного давления. Образцы имели форму пластины толщиной 3 – 4 мм. Микровидеосъемка проводилась высокоскоростной видеокамерой Phantom-1447 с микроскопической оптикой. Скорость съемки, в зависимости от исследуемой системы, составляла до 8000 кадров в секунду. Размер кадра составлял 800 X 800 или 400 X 800 пикселей, с пространственным разрешением 2 микрона на пиксель.

### Результаты и обсуждение

Измеренные зависимости координаты фронта волны СВС от времени представлены на рисунке 3. Зависимости для состава титан-кремний практически сразу после зажигания приобретала линейный характер, в системе титан-азот наблюдалось некоторое замедление скорости распространения, но кривые все же были близки к линейным зависимостям. Линейная аппроксимация зависимостей на рис. 3 дала значения средней макроскопической скорости горения для разных фракций порошка титана, представленные на рисунке 4.

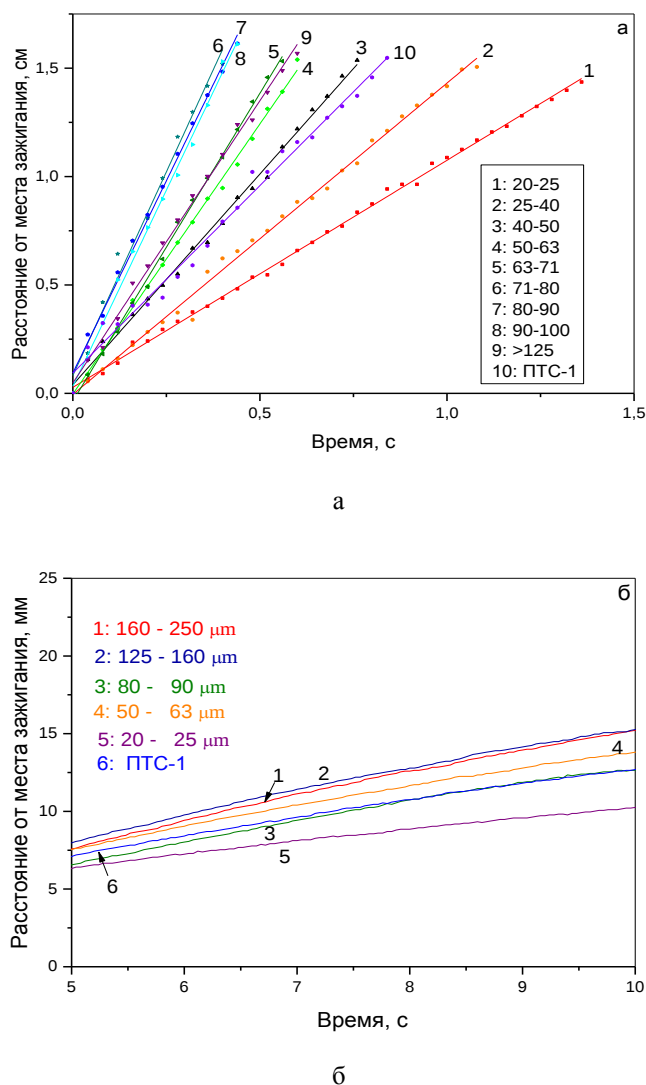


Рис. 3 - Зависимости координаты фронта волны горения от времени: а –  $\text{Ti}+0,6\text{Si}$ ; б –  $\text{Ti}-\text{N}_2$

Неожиданным результатом оказалось то, что скорость горения в определенном интервале увеличивается с увеличением размера частиц титана. Можно предположить, что скорость распространения горения в пределах одной частицы примерно постоянна для частиц

разного размера, а макроскопическая скорость горения определяется временем передачи горения от одной частицы к другой через точечный контакт (как сделано в микрогетерогенной модели [10]).

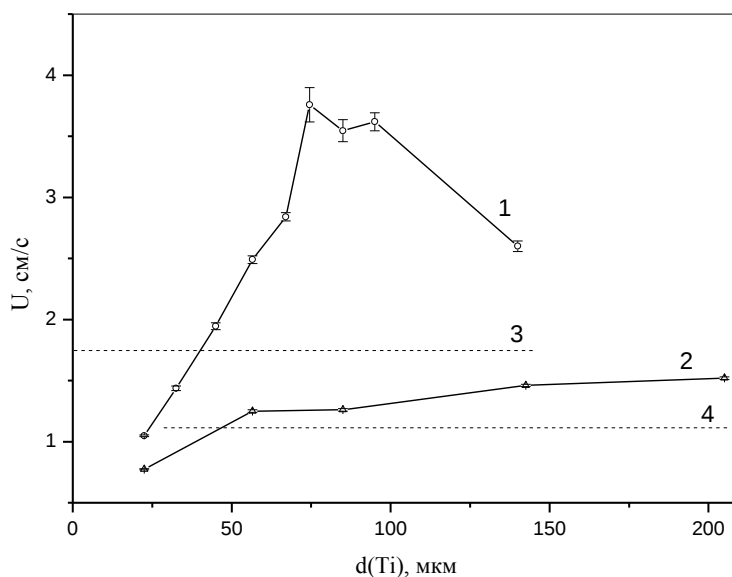


Рис. 4 - Макроскопическая скорость горения составов 5Ti+3Si (1) и Ti-N<sub>2</sub> (2) для узких фракций титана и для полидисперсного титана ПТС-1 (3 и 4, соответственно)

Видеокадры горения титана в азоте, представленные на рисунке 5, показывают однородную структуру волны. Ширина зоны возрастания яркости, которая, по-видимому, соответствует суммарной ширине зоны прогрева и первой стадии реакции, составляет 1,5 – 2,0 мм, то есть намного больше размера частиц титана.

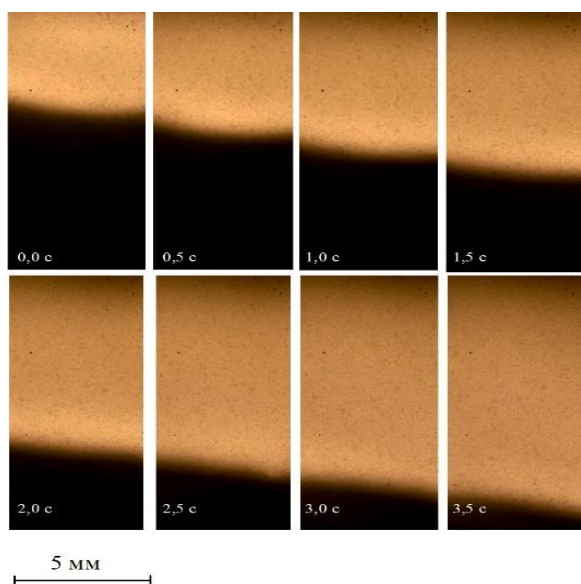


Рис. 5 - Отдельные видеокадры горения титана в азоте. Скорость съемки 2000 кадров в секунду, экспозиция кадра 0,1 мс.

Совсем иная микроструктура фронта волны горения была зарегистрирована в системе титан-кремний. На рисунке 6 показаны результаты скоростной видеосъемки горения состава 5Ti+3Si с использованием тонкодисперсной фракции титанового порошка. Ширина фронта составляет порядка 100 микрон (примерно 5 диаметров частиц титана). Распространение горения происходит по микрогетерогенному механизму – быстрое сгорание локальной области размером 200 – 300 мкм и затем медленный прогрев следующего слоя или реакционной ячейки.

Однако следует заметить, что сгорание локальной области происходит не в виде мгновенной вспышки или теплового взрыва, а сопровождается распространением светящейся волны. Сгорание такой же по составу смеси с грубодисперсным титаном (рисунок 7) происходит по схожему механизму, но при этом толщина фронта еще меньше и фронт практически совпадает с границами частиц титана.

При этом также наблюдается распространение светящейся волны в области размером 200 – 300 мкм. По всей видимости, в случае крупной фракции порошка сгорает одна дендритная частица, поры которой заполнены тонкодисперсным кремнием, а при горении мелкой фракции сгорает кластер частиц.

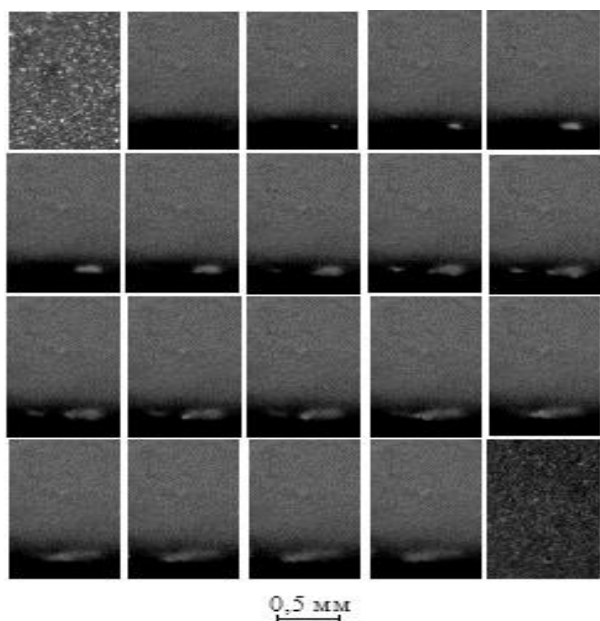


Рис. 6 - Скоростная микро-видеосъемка горения тонкодисперсного состава 5Ti+3Si. Первый и последний кадры – фото исходной и конечной микроструктуры поверхности образца (пористость 50%,  $d_{Ti}=20-25$  мкм,  $d_{Si}<10$  мкм, горение в аргоне 1 атм). Скорость видеосъемки 8000 кадров в секунду, интервал между кадрами 0,125 мс

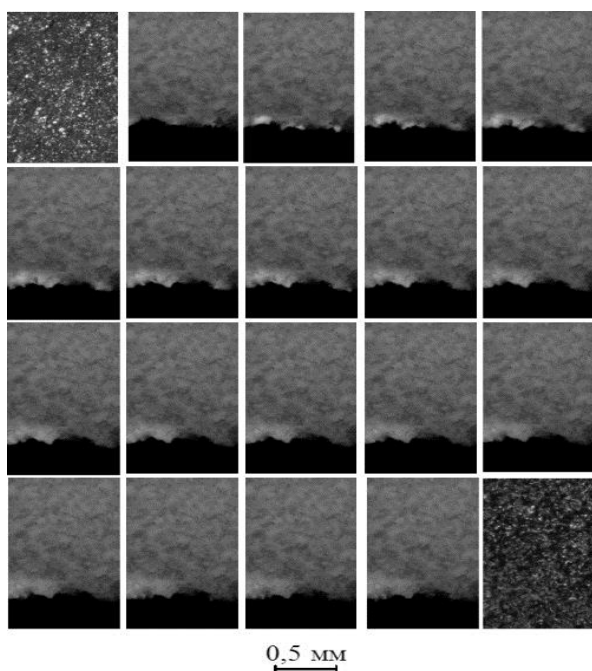


Рис. 7 - Скоростная микро-видеосъемка горения грубодисперсного состава 5Ti+3Si. Первый и последний кадры – фото исходной и конечной микроструктуры поверхности образца (пористость 50%,  $d_{Ti}=125-160$  мкм,  $d_{Si}<10$  мкм, горение в аргоне 1 атм). Скорость видеосъемки 8000 кадров в секунду, интервал между кадрами 0,125 мс.

Анализ видеокадров показал, что скорость распространения горения внутри активной локальной области (реакционной ячейки) достигает 2 – 3 м/с, и более.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для увеличения скорости горения СВС-составов наиболее эффективным методом может быть не уменьшение размеров частиц, а сокращение времени передачи горения от частицы к частице. Этого можно достигнуть, например, созданием сравнительно крупных композитных частиц и улучшением контактов между ними. С этой целью была проведена механоактивация, а затем холодная прокатка составов Ti–В. Результаты измерения скорости горения, в зависимости от продолжительности механического активирования, представлены на рисунке 8. Как видно из графиков, кратковременная механическая обработка, улучшающая контакты между частицами реагентов, позволяет повысить скорость горения на 50%.

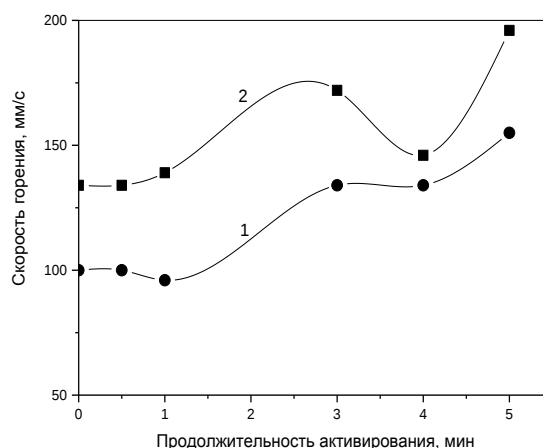


Рис. 8 - Зависимость скорости горения прокатанных лент от времени активации смеси Ti+2В. 1 - однослойные образцы, 2- двухслойные образцы. Ленты толщиной 280 мкм, ширина лент 6 мм. Каждая точка построена по результатам 6 измерений. Разброс по результатам измерений  $\pm 7$  мм/с.

### Заключение

Экспериментальные исследования зависимостей скорости горения СВС-составов от размера частиц и механического активирования показали, что скорость горения может возрастать с увеличением размера частиц, причем этот эффект наблюдается как для безгазовых, так и для гибридных систем. Горение составов

с узкими фракциями порошка происходит с более высокими скоростями, по сравнению с аналогичными составами, в которых исходные реагенты полидисперсные. Таким образом, лимитирующей стадией при распространении горения является не скорость химической реакции, а скорость теплопередачи между частицами смеси. Показано, что комбинация кратковременного механического активирования и холодной прокатки позволяет получать СВС-составы Ti-B с увеличенной на 50% скоростью горения.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН №31 «Фундаментальные исследования процессов горения и взрыва».*

## Литература

1. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высоко-температурный синтез тугоплавких неорганических соединений // Доклады АН СССР. – 1972. - т.204, №2. - С.366-369.
2. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: twenty year of research and findings. - In: Combustion and plasmasynthesis of high-temperature materials, VCH Publishers Inc., New York, 1990, p.1-53.
3. Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А., Теория теплового распространения пламени // ЖФХ. –1938 - 12(1) –С. 100-105.
4. Зельдович Я.Б. Баренблатт Г.А., Махвиладзе Д.В., Либрович А.Б. Математическая теория горения, М., Изд-во АН СССР, 1980, 620 С.
5. Алдушин А.П., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г. Влияние неоднородности внутренней структуры среды на горение конденсированных смесей реагентов, взаимодействующих через слой продукта //Физика горения и взрыва. – 1976. - т.12, № 6. - С.819-827.
6. Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Discretereactionwaves: gas less combustion of solidpowder mixtures //Progressin Energyand Combustion Science. – 2008. -v.34 (3) -p.377-416
7. Корчагин М.А., Ляхов Н.З. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Химическая Физика. 2008. Т.27, №1. С.73-78.
8. Мансуров З.А., Мофа Н.Н., Садыков Б.С., Сабаев Ж.Ж., Баккара А.Е. Механохимическая обработка, особенности структуры, свойств и реакционная способность СВС-систем на основе природных материалов. Получение СВС-керамики на основе механоактивированных материалов // Инженерно-физический журнал. - 2016. - Т. 89. № 1. - С. 221-228.
9. Кочетов Н. А., Вадченко С. Г. Влияние времени механической активации смеси Ti + 2B на горение цилиндрических и ленточных образцов // Физика горения и взрыва. – 2015 - т. 51, №4 – С. 77-81.
10. РогачевА.С. О микро гетерогенном механизме без газового горения //Физика горения и взрыва. – 2003 - т.39, №2 -С.38-47.

## DEPENDENCE OF COMBUSTION VELOCITY ON THE MEDIUM MICROSTRUCTURE

A.S.Rogachev, S.G.Vadchenko, S.A.Rogachev, L.M.Umarov  
InstituteofStructuralMacrokineticsandMaterialsScienceRAS (ISMAN)  
141432, Russia, Chernogolovka Moscow region, Acad. Osipyana str., 8

## Abstract

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is a prospective technology for production of various powders, material sand items, which has growing in dustrial applications. A significant contribution in this field is made by the Institute of Combustion Problems, its Founder Director G.I.Ksandopulou and General Director Z.A.Mansurov. A linear velocity of the combustion propagation is one of the most important characteristics of the process. It influences productivity of the synthesis; well-controllable values of velocity have a great significance for creating uniform conditions in materials synthesis, as well as for future pyrotechnical applications. The classical combustion theory establishes direct correspondence of the propagation velocity with reaction heat release rate. For the heterogeneous SHS systems, it is often assumed that the reaction rate is inversely proportional to the sizes of reactant particles. However, experimental results obtained by various researchers, differ several times even for the same particle sizes. This indicates existence of hidden parameters that are not considered in traditional quasi-homogeneous models. In this work, we report new experimental results on the combustion regularities of SHS-compositions depending on particle size and mechanical activation. The

seresultsshow that combustion velocitymayincrease with in creasing particle size, and this effect was observed for gasless and for hybrid (solid-gas) systems. Combustion of mono-dispersed powder mixture soccurs with highervelocityascompared with poly-dispersed compositions. Thus, heat transferbet ween particles, rather than chemical reaction rate, is alimitingstage of the combustion propagation process. Itis shown- that combination of short-term mechanical activation with cold rolling allows 50% increasing of the combustion velocity of Ti-B SHS mixture. The obtained results canbe applied for development of new gasless energetic compositions with pre-determined combustion velocity, and for optimization of materials synthesis regimes.

**Keywords:** Combustion, self-propagating high-temperature synthesis, SHS, particles size, mechanical activation

---

### ӨЖС-ҚҰРАМДАРЫНЫҢ ЖАНУ ЖЫЛДАМДЫҒЫНА ОРТА МИКРОҚҰРЫЛЫМЫНЫҢ ТӘУЕЛДІЛІГІ ТУРАЛЫ

Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Кочетов Н.А., Рогачев С.А., Умаров Л.М.

Материалтану проблемалары және құрылымдық макрокинетика институты (ИСМАН)

142432 Ресей Федерациясы, Черногловка қ., Мәскеу обл., Акад. Осипьян к., 8

#### Аңдатпа

Өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез (ӨЖС) – жану процесін қолдануға негізделіп әр түрлі ұнтақтар, материалдар және бұйымдар өндірісі үшін перспективті технология болып табылады. ӨЖС дамуына үлкен үлес қосқан Жану Проблемалары Институтының жұмыстары және оның директор-негізін қалаушы профессор Г.И. Ксандопуло мен Институттың бас директоры профессор З.А. Мансуров. ӨЖС процесінің басты сипаттамаларының бірі болып жану жылдамдығының сызықтық таралуы табылады. Ол көбінесе синтездің өнімділігін анықтайды; материалдар синтезі кезіндегі бір қалыпты шарттар алу үшін және де перспективті пиротехникалық қосымшалар үшін нақты жылдамдық мәні өте маңызды. Жанудың классикалық теориясы толқында химиялық жылу бөліну жылдамдығымен толқынның сызықтық жану жылдамдығын бірмәнді байланыстырады. Көбінесе гетерогенді ӨЖС-жүйелерде реакция жылдамдығы бөлшектер размеріне кері пропорционалды екені болжанады. Бірақ әр түрлі зерттеушілердің тәжірибелік нәтижелерінде бірдей реагенттер бөлшектерінің размері кезінде жану жылдамдығының мөлшері бірнеше рет өзгешеленуі мүмкіндігін көрсетеді. Бұл дәстүрлі, квазигомогендік модельдерде ескерілмейтін жасырын параметрлер бар екендігін айқындайды. Осы жұмыста жүргізілген ӨЖС құрамдардың жану жылдамдықтарының бөлшектердің размері мен механикалық активтеуге тәуелділіктерін зерттеу жұмыстары жану жылдамдығы бөлшектердің размері үлкейген сайын ұлғая алатынын көрсеткен, және де бұл эффект газсыз жүйелермен қатар гибриді жүйелерде де байқалған. Тар фракциялы ұнтақ құрамдарының жануы бастапқы реагенттер полидисперсті ұқсас құрамдарымен салыстырғанда жоғары жылдамдықта жүреді. Осылайша, жанудың таралуы кезіндегі лимиттелген сатысы ретінде химиялық реакцияның жылдамдығы емес, қоспа бөлшектерінің арасындағы жылу алмасу жылдамдығы болып табылады. Қысқа уақытты механикалық активтеу және салқындай илемдеу комбинациясы Ti-B ӨЖС-құрамдарын 50% ұзағырақ жану жылдамдығымен алуға мүмкіндік беретінін көрсетеді. Алынған нәтижелер материалдардың синтезі режимін оңтайландыру үшін және берілген жану жылдамдықпен газсыз энергия сыйымды құрамдарды құрастыруда қолданыс табуы мүмкін.

**Кілтті сөздер:** жану, өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез, ӨЖС, бөлшек размері, механоактивация