

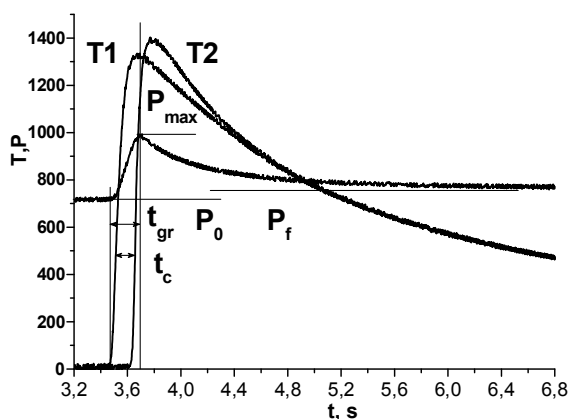
Выделение газов при горении смесей Ni+Al и Ti+2B

С.Г. Вадченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук

Пленки, полученные прокаткой механически активированных смесей Ni+Al и Ti+2B, горят с высокой скоростью и могут быть использованы в качестве воспламенителей, элементов для ускорения горения твердых топлив, уничтожения носителей информации, а также для пайки, сварки и других применений. При протекании большинства реакций горения в «безгазовых» системах вследствие испарения паров воды, и десорбции примесей и адсорбированных на поверхности частиц газов происходит выделение газов. Это препятствует некоторым технологическим применением и может существенно влиять на процесс горения вследствие разрыхления образца и изменения условий теплопередачи между зонами реакции и горячих продуктов горения. В некоторых случаях испаряющиеся газы и примеси могут принимать участие в реакции, осуществляя газоперенос реагентов в зоне реакции. При механической активации (МА) размер частиц порошков, как правило, изменяется, что приводит к изменению поверхности, способной адсорбировать газы, и макрокинетических параметров, влияющих на дегазацию. В данной работе рассмотрены две системы, по-разному ведущие себя при активации - Ni+Al, образующая более крупные композитные частицы, по сравнению с исходными порошками, и Ti+2B, в которой из-за низкой прочности слоев бора не происходит образования крупных композитных частиц. В данной работе впервые исследовано влияние МА на газовыделение при горении этих систем.

На рисунке показана баротермограмма процесса горения системы Ti+2B. Аналогичный вид имеет картина изменения давления P и отметки термодинамических температур T_1 и T_2 при горении системы Ni+Al. Здесь t_c и t_{gr} время горения и время достижения максимального давления газа в реакторе. P_0 , P_f и P_{max} соответственно, начальное, конечное и максимальное давление газа.



Начало повышения давления газа совпадает с началом горения образца, регистрируемого термопарой T1. Время достижения t_{gr} максимального значения давления P_{max} , происходит значительно позже выхода волны горения на противоположный торец образца, регистрируемого термопарой T2, и превышает время горения t_c в 1.5- 2 раза. Увеличение давления газа обусловлено двумя факторами – испарением примесей и адсорбированных на поверхности образца газов и паров воды, и разогревом аргона в реакторе за счет его смешения с выделяющимися горячими газами и передачей тепла газу от сгоревшего образца. Можно разделить рост давления на несколько участков: 1 – формирование плоского фронта волны и выход на стационарный режим горения, на этом участке наблюдается ускорение повышения давления. 2 – стационарное горение, в период которого наблюдается постоянная скорость роста давления. 3 – газовыделение после окончания горения, характеризующееся замедлением скорости роста давления до достижения им P_{max} . После охлаждения газа до комнатной температуры T_0 давление в колбе падает до величины P_f . Расчет скорости газовыделения может быть произведен только по данным изменения давления на участке стационарного горения при постоянной скорости роста давления в предположении, что аргон не успевает нагреться от образца, а выделяющийся газ не успевает охладиться на стенках. Оценка средней температуры газа в колбе в момент достижения максимального давления может быть рассчитана следующим образом.

Предположим, что происходит выравнивание температур аргона и выделяющегося газа и смесь газов не успевает передать тепло стенкам реактора. Тогда максимальное давление газа P_{max} в реакторе определяется уравнением:

$$P_{max}V = (M_{Ar}/\mu_{Ar} + M_{gas}/\mu_{gas})RT^* \quad (1)$$

где M_{Ar} , M_{gas} и μ_{Ar} , μ_{gas} – массы аргона, выделившегося газа и их молекулярных весов соответственно, R – универсальная газовая постоянная, T^* – средняя температура смеси газовой смеси. Используя уравнение (1) и уравнение состояния газа в колбе после реакции

$$P_f V = (M_{Ar}/\mu_{Ar} + M_{gas}/\mu_{gas}) R T_0 \quad (2)$$

можно определить значение T^* :

$$T^* = P_{max} T_0 / P_f \quad (3)$$

Расчет T^* для исходных и активированных смесей показал, что температура газа в момент достижения P_{max} составляет 400 - 420 К. Учитывая, что горение заканчивается значительно раньше достижения P_{max} , аргон на участке горения разогревается еще меньше и скорость газовой выделенной может быть рассчитана с достаточной точностью. Отметим, что большая часть тепла от образца теряется излучением в окружающую среду и его вклад в нагрев газа незначителен из-за прозрачности газа и стенок колбы, что подтверждается термодинамическими расчетами температуры и давления газа. В адиабатических условиях при используемых параметрах (объем колбы, начальное давление газа, масса образца, количество выделяемого газа) температура образующейся газовой смеси была бы равна температуре горения, а ее давление превышало бы наблюдаемое в несколько раз. Это иллюстрируется примером, в котором приводится сравнение экспериментальных значений параметров газовой выделенной при горении пленки массой $m_o = 0.205$ г, толщиной 290 мкм и плотностью $\rho = 2,08$ г/см³ из неактивированной смеси Ti+2B с расчетными значениями по программе «Thermo» (таблица 1). В расчете принимали, что выделяющимся газом является водород и использовали для расчета реальные значения массы образца, объема колбы $V = 620$ см³ и начального давления аргона в ней $P_0 = 243$ торр, а также полученное экспериментальное значение объема выделившегося газа V_f .

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных параметров газовой выделенной

№	V_f , см ³	P_{max} , торр	P_f , торр	ΔP_{max} , торр	$P_{(H+H_2)}$, торр	P_{Arf} , торр	P , торр	T_{ad} , К	T^* , К (3)	T_1^* , К (4)
Эксперимент	17	366	264	123						
Расчет	17				188	2192	2380	2493	413	383

В таблице $P_{(H+H_2)}$, P_{Arf} и P – расчетные по программе «Thermo» значения парциальных давлений водорода (смеси H+H₂), аргона и их суммарное при адиабатической температуре, P_f – давление газа в колбе после охлаждения до комнатной температуры, $\Delta P_{max} = P_{max} - P_0$, T_{ad} – адиабатическая температура горения.

Из таблицы видно, что расчетное давление в колбе P в 6.5 раз превышает наблюдаемое P_{max} . Таким образом, вследствие теплоотдачи от образца в окружающую среду, процесс протекает в условиях, далеких от адиабатических условий. В реальных условиях происходит охлаждение газа также на стенках реактора, поэтому P_{max} и наблюдаемая скорость нарастания давления $\Delta P/\Delta t$ и скорость газовой выделенной зависят от скорости горения. При высокой скорости горения и небольших размерах образца, что характерно

для используемых лент, аргон за время горения не успеет нагреться от образца, теплоотдачей газа в стенки колбы можно пренебречь, и значение ΔP_{max} будет относительно близко к парциальному давлению выделившегося газа $P_{(H+H_2)}$. Соответственно, скорость газовыделения можно рассчитать по скорости нарастания давления только на начальном участке горения. При небольшой скорости горения P_{max} является нижней оценкой величины максимального давления.

В таблице 1 приведены значения T^* - средней температуры смеси газовой смеси, определенной по формуле (3) исходя из экспериментальных данных, и средней температуры газовой смеси, определенной по формуле Шарля:

$$T_1^* = T_{ad} P_{max} / P \quad (4)$$

В формуле (4) использованы значения T_{ad} и P , рассчитанные по программе «Thermo», и значение P_{max} , полученное в эксперименте. Хорошее совпадение значений T^* и T_1^* подтверждает предположение о том, что при высокой скорости горения за время достижения P_{max} температура аргона существенно не повышается, а выделяющийся газ не успевает передать тепло стенкам реактора, что позволяет оценить скорость газовыделения.

После окончания горения образца, прекращения газовыделения и охлаждения газа до комнатной температуры давление в реакторе падает до конечного значения P_f . Объем выделенного газа V_f , приведенного к атмосферному давлению P_{atm} и комнатной температуре T_0 , рассчитывали по формуле:

$$V_f = (P_f - P_0) / V P_{atm} \quad (5)$$

где P_{atm} - атмосферное давление.

В таблице 2,3 приведены усредненные параметры горения и газовыделения смесей.

Таблица 2. Усредненные параметры газовыделения при горении смеси Ti+2B

t _{act} , min	Среда активации	U, mm/s	V _f , cm ³ /g	V _{max} , cm ³ /g	dV/dt, cm ³ /gs	V _{max} /V _f	ρ, g/cm ³
0	воздух	116	78	104	329	1,38	2.08
1	воздух	114	80	120	401	1.51	2.4
	аргон	120	81	119	511	1.48	2.35
2	воздух	123	86	133	460	1.55	2.43
	аргон	146	86	131	585	1.52	2.45
3	воздух	165	100	157	670	1.57	2.65
	аргон	174	92	138	688	1.5	2.65
4	воздух	173	98	144	714	1.56	2.32
	аргон	179	92	147	724	1.6	2.41
5	воздух	118	89	153	559	1.73	2.28
	аргон	169	86	156	736	1.72	2.4

Таблица 3

$t_{act}, \text{ min}$	$t_d, \text{ min}$ (H ₂ O)	$t_d, \text{ min}$ (C ₂ H ₅ OH)	$d, \mu\text{m}$	$V_f, \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{max}, \text{ cm}^3/\text{g}$	ε	$\Delta V/\Delta t, \text{ cm}^3/\text{gs}$	V_{max}/V_f
0	0	0	≤ 100	3.5-3.7	3.6-3.8	0.05-0.07		1.02
2.5	0	0	≤ 500	7.2-8.2	7.4-8.4	0.04-0.06	23-92	1.02
2.5	3	0	≤ 500	17-18	16.9-17.9	1.3-1.7	28-79	1.07-1.12
5	0	0	≤ 500	4.3-5	5.5-9.2	-0.03-(-0.64)	29-46	1.01-1.04
5	3	0	≤ 500	12-13	15.6-16.8	разрушение	70-114	
2.5	0	3	≤ 500	15.7		0.74		
2.5	0	3	≥ 500	5.4		0.16		
2.5	7	3	≤ 500	19-21	21-26	0.9-1.5	23-101	1.07-1.27

Увеличение времени активации до критического значения, при котором происходит образование продукта, в системе Ni+Al приводит к увеличению относительного удлинения образцов, а в системе Ti+2B к их полному разрушению.