

На правах рукописи

Кочетков Роман Александрович

МЕХАНИЗМЫ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ
СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В ПОТОКЕ ИНЕРТНОГО И АКТИВНОГО
ГАЗОВ

Специальность 01.04.17 - химическая физика,
горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

Черноголовка 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Научный руководитель	кандидат физико-математических наук Сеплярский Борис Семенович
Официальные оппоненты	Глазов Сергей Владимирович, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, зав. лабораторией. Ермолаев Борис Сергеевич, кандидат физико-математических наук, ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, зав. лабораторией.
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Защита диссертации состоится « » _____ 2014 г. в _____ ч. на заседании диссертационного совета Д 002.092.01 Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Ак. Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

Автореферат разослан «_____» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.092.01
к.ф.-м.н.

Гордополова И.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

В настоящее время основным методом получения керамики является спекание, которое требует больших затрат энергии и времени, большого числа технологических операций, традиционных для порошковой металлургии. Возможной альтернативой спеканию является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), открытый в 1967 г. академиком А.Г.Мержановым, И.П.Боровинской и В.М.Шкиро, который еще называют синтезом горением или автоволновым синтезом. СВС позволяет значительно снизить энергозатраты, т.к. тепло необходимое для получения конечного продукта выделяется при взаимодействии исходных реагентов. Другой очень важной особенностью СВС является плавление наиболее легкоплавких компонентов в процессе горения, что обеспечивает растекание расплава и самодиспергирование исходных реагентов. Обычно процесс синтеза проводится в замкнутых реакторах, что делает невозможным влияние на процесс получения конечного продукта, как на стадии горения, так и на стадии остывания, когда формируется структура продуктов.

Новизна данного исследования состоит в проведении автоволнового синтеза продукта в проточном реакторе в сочетании со структурированием исходной смеси при вынужденной фильтрации активного или инертного газа через засыпку шихты. Научные основы такого подхода были заложены в конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ) порошковых смесей. Реализация СВС в проточном реакторе дает возможность повысить управляемость синтеза, что в сочетании со структурированием исходной смеси и варьированием величины и состава газового потока через образец позволяет активно влиять на химический и фазовый состав конденсированных продуктов.

Цель работы и задачи исследования

Целью работы является исследование закономерностей горения и фазообразования в искусственно структурированных (гранулированных) смесях в потоке активного и инертного газов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Исследование влияния примесного газовыделения на примере влаги на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза гранулированных и порошковых смесей $Ti+0.5C$ в потоке инертного газа.

- Изучение влияния грануляции на закономерности распространения волны горения, фазовый и химический состав продуктов синтеза в системе $Ti+0.5C$ в потоке азота

- Выявление влияния различных механизмов теплопередачи на процесс распространения волны горения в гранулированных смесях $Ti+0.5C$ в условиях продува аргоном и азотом

- Исследование влияния грануляции на закономерности горения, фазовый и химический состав продуктов синтеза смесей $TiC+Ti$

- Проверка принципиальной возможности синтеза карбонитридов титана из гранулированной шихты в режиме горения при давлениях азота не более 2 атм.

Научная новизна работы

Проведены систематические исследования закономерностей горения гранулированных смесей на примере систем $Ti+0.5C$ и $TiC+Ti$ в потоке активного и инертного газа.

На примере горения смеси $Ti+0.5C$ установлено, что гранулирование снижает влияние примесных газов на скорость горения и фазовый состав конденсированных продуктов.

Установлено, что скорости горения гранулированных смесей $Ti+0.5C$ в разы превышают скорости горения порошковых смесей того же состава.

Показано, что для гранулированных смесей, в отличие от порошковых, на закономерности распространения волны горения оказывают сильное влияние лучистый и конвективный (фильтрующимся газом) теплообмен,

Установлено, что при переходе от порошковой смеси $Ti+0.5C$ к гранулированной меняется механизм распространения волны горения.

Экспериментальными и расчетными методами установлена ведущая роль реакции азотирования в механизме распространения волны горения в гранулированных смесях $Ti+0.5C$

Показано, что при горении смеси $TiC+Ti$ в потоке азота гранулирование привело к повышению степени азотирования до 10 масс. процентов, что формально соответствует следующей формуле продукта $TiC_{0.5}N_{0.44}$.

Установлено, что при горении гранулированных смесей $TiC + Ti$ в потоке азота в отличие от порошковых образуется карбонитрид титана, т.е. имеет место процесс гомогенизации TiC и TiN .

Практическая ценность работы

Предложена методика исследований процесса горения гранулированных смесей, позволяющая определить вклад отдельных видов теплообмена: кондуктивного, конвективного и лучистого в механизме распространения волны горения.

Показано, что гранулирование смесей (на примере $Ti+0.5C$) позволяет получать одинаковый фазовый состав конденсированных продуктов при СВС из реагентов с различным содержанием влаги и примесных газов.

Показана возможность синтеза карбонитрида титана в режиме горения из гранулированной шихты при перепаде давлений не более 2 атмосфер.

Установлено, что получающиеся из гранулированной шихты продукты синтеза, представляют собой не монолитный спек, а легко разрушающиеся гранулы, что облегчает их дальнейшую переработку.

На защиту выносятся:

Результаты исследования влияния гранулирования на механизм распространения волны горения в системе $Ti+0.5C$ в потоке активного и инертного газов.

Результаты исследования влияния гранулирования на скорость горения, фазовый и химический состав продуктов синтеза в системе $TiC+Ti$ в потоке азота.

Результаты исследования влияния примесного газовыделения на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза в порошковой и гранулированной смеси $Ti+0.5C$.

Результаты исследования влияния потока и типа (активный или инертный) газа на скорость горения порошковой и гранулированной смеси $Ti+0.5C$.

Личный вклад автора

Результаты экспериментальных исследований, приведенные в данной работе получены автором самостоятельно. Автор принимал непосредственное участие в разработке экспериментальных методов исследований, обработке экспериментальных данных, обсуждении результатов работы и написании статей.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на 14 Минском международном форуме по тепломассообмену, 2012г., Минск; XXV симпозиуме "Современная химическая физика", 2013г., Туапсе ; третьей конференции по фильтрационному горению, 2013г., Черноголовка; II всероссийской молодежной конференции "Успехи химической физики", 2013г., Черноголовка; IX, X и XI Всероссийских школах-семинарах по структурной макрокинетике для молодых ученых, 2011, 2012 и 2013 гг., Черноголовка; IX и X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", ИМЕТ РАН, 2012 и 2013гг., Москва.

Публикации

Основные результаты по теме диссертации представлены в 22 печатных изданиях, 4 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК

Объем работы

Диссертация объемом 145 страниц состоит из введения, 5 глав, заключения и содержит 42 рисунка и 11 таблиц. Список литературы содержит 79 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы диссертации, отражены научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе представлен обзор научной литературы по теории и практике самораспространяющегося высокотемпературного синтеза неорганических материалов и по экспериментальному и теоретическому исследованию процессов фильтрационного и "безгазового" горения. Рассмотрена эволюция моделей твердопламенного горения. На основе анализа приведенных литературных данных сформулированы основные цели и задачи исследования.

Во второй главе излагается методика проведения экспериментов; приведено описание: экспериментальной установки для изучения закономерностей горения порошковых и гранулированных составов насыпной плотности в условиях спутной вынужденной фильтрации газа, методик, используемых для изучения характеристик исходных веществ и продуктов синтеза, данных, регистрируемых датчиками экспериментальной установки во время проведения эксперимента.

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

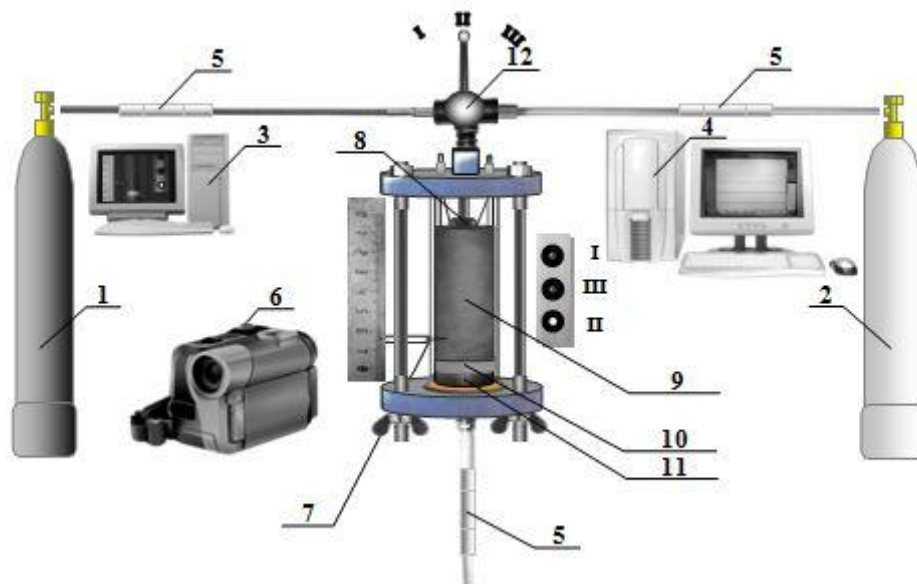


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

1 – баллон с азотом 2 – баллон с аргоном 3 – компьютер для записи видеосигнала, 4 – компьютер для записи показаний датчиков через АЦП, 5 – датчики расхода и давления, 6 – цифровая видеокамера, 7- термопара из вольфрам-рений 5/20, 8 – поджигающая спираль 9 – шихта, 10 – слой минеральной ваты, 11 – металлическая сетка, 12 – трехпозиционный переключатель, позволяющий менять как баллон, из которого осуществляется продувка газом (положение I – азот; II – аргон), так и отключать подачу газа (положение III) в реакционную камеру.

Эксперименты проводились по следующей схеме: исследуемая смесь (9) засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку,

внешним диаметром 19мм, высотой 90мм; толщина стенок - 1мм, на подложку из минеральной (основа Al_2O_3) ваты (10), высотой 10мм и цилиндр из стальной сетки (11), высотой 10мм (см. рисунок 1). На входе в реактор расположен трехпозиционный переключатель газа (12), который позволяет подавать в реактор нужный газ (азот или аргон), а также перекрывать подачу газов в установку. Светодиодный индикатор информирует о положении переключателя (12) и расположен таким образом, чтобы его было видно на видеозаписях экспериментов. На входе и выходе из реактора установлены датчики давления и расхода газа (5) фирмы "Метран". В установке имеется возможность подключения термопары (7), фиксирующей значения температуры на поверхности кварцевой трубки. Сигналы от датчиков (5), термопары (7) и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа (12), через АЦП фирмы L-card L-154, в режиме реального времени поступают в компьютер (4). Инициирование процесса горения осуществлялось с верхнего торца засыпки с помощью электрического импульса, подаваемого на спираль (8). Процесс горения с помощью цифровой видеокамеры Sony DCR-НС96Е (6) записывался непосредственно в память компьютера (3).

Для исключения усадки исходной смеси под действием перепада давлений фильтрующегося газа в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом проводилась продувка засыпки потоком аргона. Во время предварительного продува исходных смесей аргоном велась запись показаний датчиков "Метран", регистрировавших значения расхода и давления газа (5). На основании этих данных вычислялся коэффициент газопроницаемости шихты:

$$k = \frac{2P_1\mu QL}{S(P_1^2 - P_2^2)}, \quad (1)$$

где k - коэффициент газопроницаемости, Дарси, Q – объемный расход газа, $см^3/с$ при атмосферном давлении, L – высота засыпки, $см$, S – площадь поперечного сечения кварцевой пробирки, $см^2$, P_1 – давление газа у верхнего торца образца, $атм.$, P_2 – давление газа у нижнего торца образца, $атм.$, μ – вязкость газа, $спз$.

Характеристики используемых в работе реагентов приведены в таблице 1.

Гранулирование составов проводилось следующим образом: исходная порошковая смесь перемешивалась в течение 30 минут в смесителе типа "пьяная бочка". Затем к полученной смеси добавлялся 4% масс. раствор поливинилбутираля в этиловом техническом спирте в определенном соотношении. Полученная после смешения жидкой и твердой фазы пастообразная масса перемешивалась до однородного состояния и затем протиралась через сито с необходимым размером ячеек. В данной работе использовались сита с размерами ячеек 1 мм и 1,25мм. При грануляции получались гранулы с размером как больше, так и меньше размера ячейки сита. Для исключения возможности слипания гранул в большие агломераты и придания частицам сферической формы полученная после протиравания смесь окатывалась путем ее перемещения по вращающейся горизонтальной

поверхности. Затем частицы высушивались на воздухе и рассеивались на вибросите. Фотографии исходной шихты до (порошок) и после (гранулы) грануляции представлены на рисунке 2.

Таблица 1. Исходные реагенты, используемые в работе.

Реагент	Марка	Размер частиц
сажа	П-803	1-2мкм
	П-804Т	1-2мкм
титан	ПТС	50мкм
карбид титана	пр-ва ИСМАН	1-15мкм
		15-120мкм
	пр-ва Баку	20 мкм
азот	чистый	
аргон	повышенной чистоты	
поливинилбутираль		
спирт этиловый		

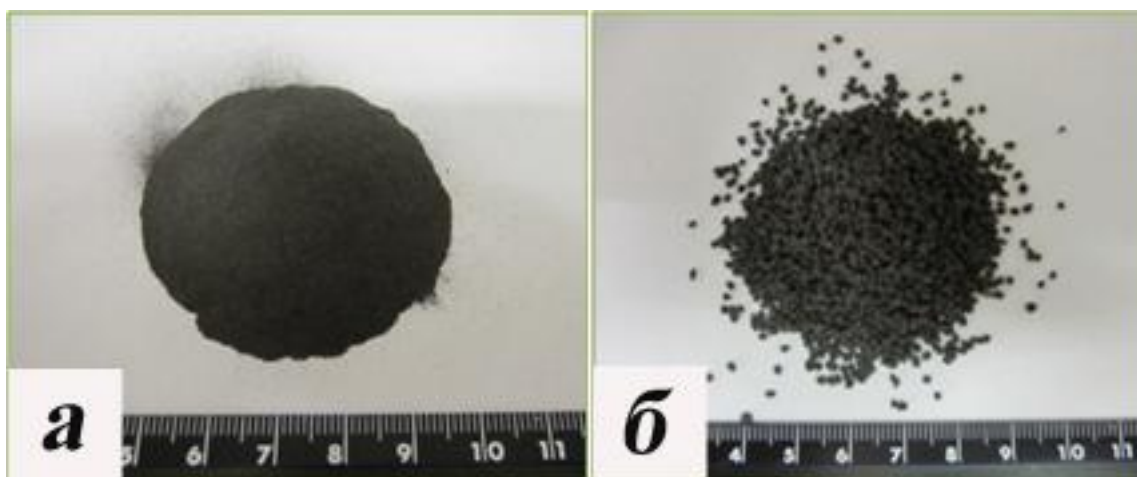


Рисунок 2. Фотографии исходной порошковой (а) и полученной из нее гранулированной (б) смеси.

Третья глава. Как известно, горение порошковых смесей титана с углеродом сопровождается примесным газовыделением. Ранее, для порошковых систем Ti-C было показано, что в них реализуется конвективно-кондуктивный механизм горения (ККМГ). В соответствии с этим механизмом, конвективный перенос тепла вызван течением слоя расплава легкоплавкого

реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений примесных газов перед и за слоем расплава, причем скорость проникновения расплава в исходную шихту и есть скорость распространения волны горения.

С позиций ККМГ наличие влаги в составе исходной смеси можно рассматривать как дополнительный источник примесных газов, так как температура кипения воды намного ниже температуры горения. Такое воздействие должно приводить к уменьшению скорости горения, т.к. повышается давление газов перед фронтом. В случае использования гранулированной шихты вместо порошковой влияние влажности и выделяющихся примесных газов на скорость горения должно нивелироваться, т.к. отсутствует слой расплава, обладающий большим гидравлическим сопротивлением, а процесс растекания расплава под действием капиллярных сил ограничен размерами одной гранулы. Это обеспечивает высокую проницаемость исходной засыпки, как в процессе горения, так и после ее остывания. Следует отметить, что если различия скорости горения при использовании различных марок сажи связаны с различным содержанием примесных газов, адсорбированных в саже, тогда грануляция также должна нивелировать влияние марки сажи на скорость горения.

Поэтому исследования, проведенные в **третьей главе**, посвящены изучению влияния примесного газовыделения на примере влаги на закономерности горения порошковых и гранулированных систем $Ti+0.5C$ как в условиях продува инертным газом, так и без потока газа. Сравнение закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей $Ti+0.5C$ позволят сделать обоснованные выводы о влиянии грануляции на процесс горения.

В серии опытов для доказательства того, что добавка влаги не только понижает температуру горения, а оказывает влияние на процесс горения как источник примесного газовыделения (считается, что в химическую реакцию вода не вступает), вместо нее добавлялась негазифицирующаяся инертная добавка – карбид титана. Количество TiC было выбрано таким образом, чтобы количество теплоты, необходимое на его нагрев до температуры горения было равным количеству теплоты, необходимому на нагрев и испарение воды. Расчеты показали, что добавка в шихту 1% влаги соответствует добавке 2% карбида титана, 2% влаги – 4% карбида титана и т.д.

Измеренные скорости горения порошковых смесей $Ti+0.5C$ в зависимости от условий синтеза, а также типа и количества добавок приведены на рисунке 3.

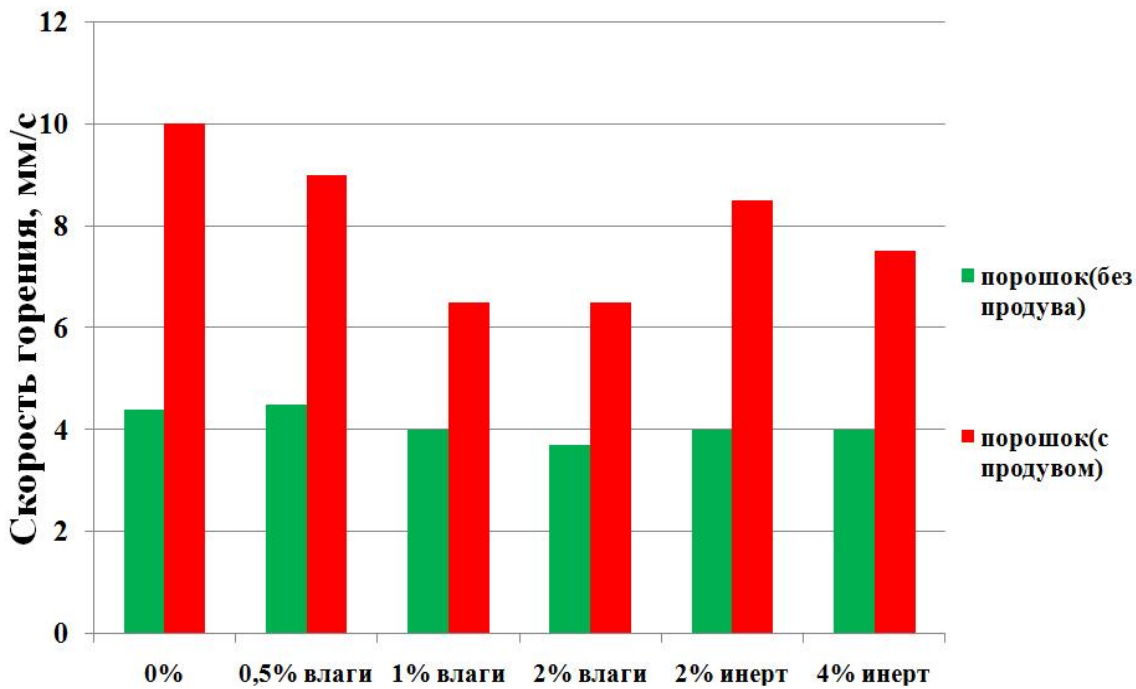


Рисунок 3. Скорости горения порошковых смесей $Ti+0.5C$ в зависимости от условий синтеза и количества влаги или TiC в исходной смеси.

По представленным на рисунке 3 данным видно, что при горении порошковых смесей без продува инертным газом скорость горения практически не меняется при изменении содержания влаги в исходной смеси или же наличия инертного неплавящегося разбавителя - карбида титана. При продуве инертным газом скорости горения порошковых смесей $Ti+0.5C$, возрастают и всегда выше, чем в случае горения без продува. Этот результат согласуется с выводами конвективно-кондуктивной модели горения, в соответствии с которой увеличение давление газа за фронтом горения должно приводить к увеличению скорости горения. Уменьшение скоростей горения порошковых смесей в потоке инертного газа с увеличением содержания влаги в исходной смеси с позиции этой модели объясняется увеличением давления испаряющейся жидкости перед фронтом горения. Скорости горения порошковой смеси $Ti+0.5C$ в потоке инертного газа с добавкой карбида титана 2% и 4% оказались выше, чем скорости горения соответствующих смесей с добавкой воды (1% и 2%). Этот результат показывает, что вода играет роль не только инертного разбавителя, но и газифицирующей добавки, дополнительно замедляющей скорость горения за счет испарения в зоне прогрева и повышения давления газов перед фронтом горения. Стоит отметить, что при горении без продува "влажной" смеси $Ti+0.5C$ с большим содержанием влаги (2%) отчетливой границы фронта не наблюдалось. Поэтому скорость горения таких образцов высчитывалась как длина образца, поделенная на время сгорания всего образца. В то же время при горении аналогичных смесей уже при наличии продува инертным газом всегда наблюдалась четкая граница фронта горения, что позволяло вычислять скорость горения обычным способом по зависимости положения фронта от времени.

Для изучения влияния влаги на фазовый состав продуктов синтеза был проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены на рисунке 4.

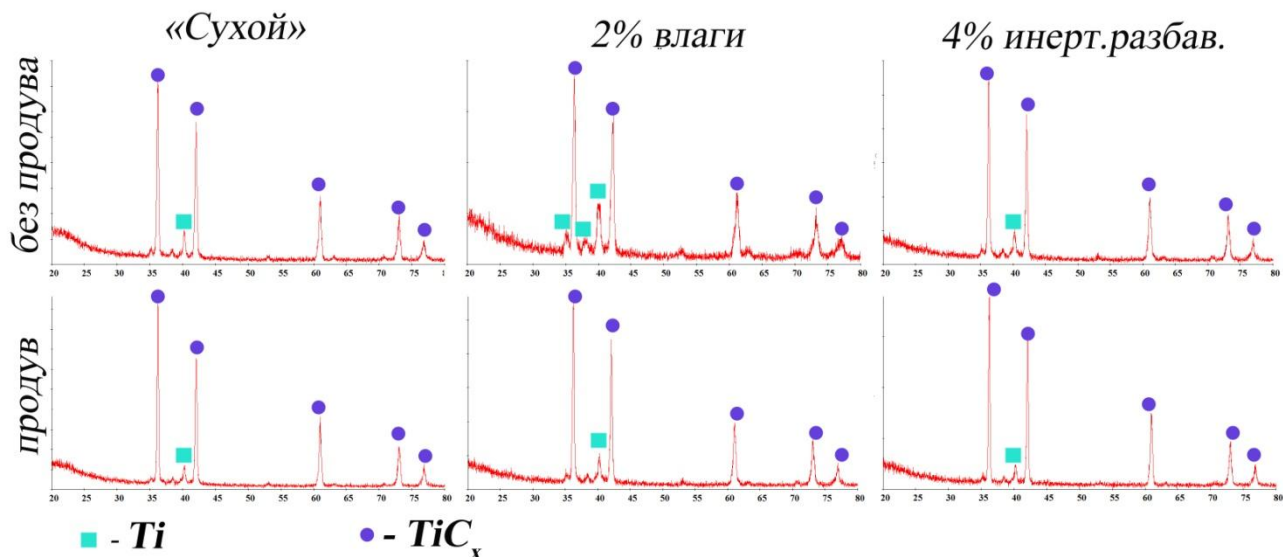


Рисунок 4. Рентгенограммы продуктов синтеза порошковой смеси $Ti+0.5C$.

Из рентгенограмм на рисунке 4 видно, что продукт реакции состоит из смеси 2-х фаз: карбида титана TiC_x и титана Ti . Причем наличие влаги приводит к тому, что относительная интенсивность пиков титана в продукте реакции (если синтез проводился без продува газом) увеличивается примерно в 2 раза, что говорит о возросшей доле не прореагировавшего титана в продуктах синтеза. В то же время, если эксперименты проводились в условиях продува инертным газом, то вне зависимости от наличия или отсутствия влаги в исходной смеси получается одинаковый по фазовому составу продукт реакции, т.к. пары воды, испарившейся в зоне прогрева, сносятся спутным потоком инертного газа и не попадают в зону реакции.

Дальнейшие исследования были реализованы с применением гранулированных составов. С научной точки зрения, интерес к изучению горения гранулированных смесей вызван тем, что в этом случае существует отличная от "традиционных" представлений иерархия масштабов. Так, если для порошковой смеси рассматриваются обычно два характерных масштаба: размер реакционной ячейки (микро), которому сопоставляют размер самого крупного реагента, и размер всей засыпки (макро), то при горении гранулированных смесей таковых масштабов уже три: микро, макро и мезо. Микро масштаб – это размер самого крупного реагента, с которым сопоставляют размер реакционной ячейки. Мезо масштаб – размер гранул, который значительно больше размера самого крупного реагента и в то же время много меньше размеров всего образца. Макро масштаб – размер всего образца. Измеренные скорости горения гранулированных смесей в зависимости от условий синтеза (наличие или отсутствие продува инертным газом) и количества влаги в исходной смеси приведены на рисунке 5.

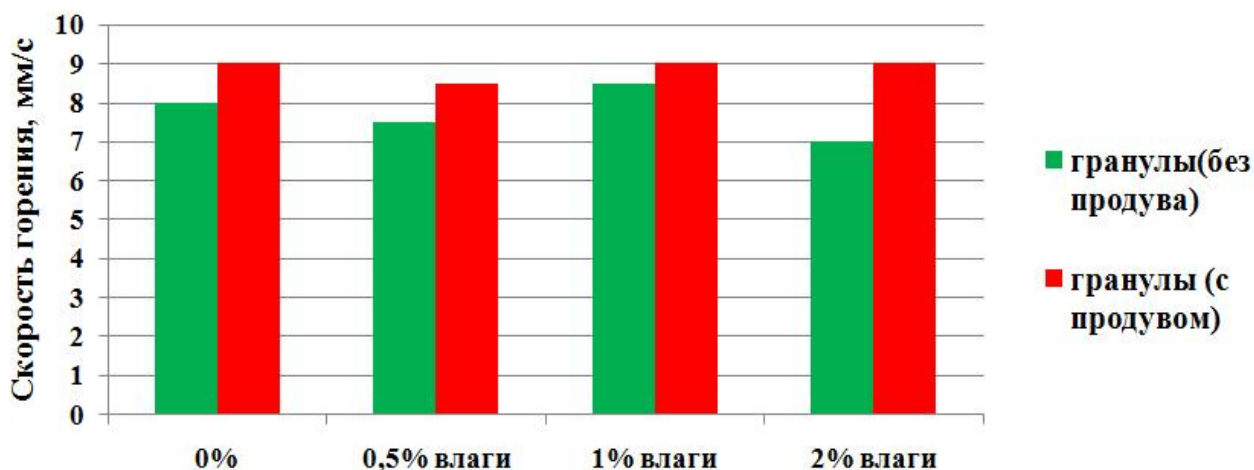


Рисунок 5. Скорости горения гранулированных смесей $Ti+0.5C$ в зависимости от условий синтеза и количества влаги в исходной смеси.

Из сравнения рисунков 3 и 5 можно сделать следующие выводы: 1) в опытах без продува газом грануляция приводит к увеличению скорости горения почти в 2 раза; 2) продув инертным газом для порошковых систем приводит к значительному увеличению скорости горения (в 1,5 – 2 раза) в отличие от гранулированных смесей, где влияние продува менее существенно и приводит к увеличению скорости горения не более чем на 20%.

Полученные результаты позволяют также сделать вывод о сильном снижении влияния примесного газовыделения (в т.ч. паров воды) и перепада давлений на скорость горения гранулированных смесей $Ti+0.5C$.

Аналогичная тенденция наблюдается и при изучении продуктов синтеза с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 6). По данным рентгенофазового анализа, конденсированный продукт состоит из смеси двух фаз: нестехиометрического карбида титана и титана. Причем относительная интенсивность пика титана крайне мала, как это можно видеть на рисунке 6, что говорит о его незначительном содержании в продуктах синтеза. Анализ рентгенограмм показал, что независимо от наличия или отсутствия влаги в составе исходной смеси как при продуве, так и без продува засыпки аргоном продукты реакции являются практически идентичными.

На основании полученных посредством рентгенофазового анализа данных можно сделать вывод о том, что гранулирование сильно снижает влияние содержащейся в исходной смеси влаги на фазовый состав продуктов реакции.

Четвертая глава. Одной из задач данной диссертационной работы является проверка возможности получения карбонитрида титана из гранулированной шихты в режиме горения при низких давлениях азота. Карбонитрид титана благодаря своим физико-химическим свойствам: высоким значениям твердости и модуля упругости, химической стойкости в агрессивных средах — широко используется для производства безвольфрамовых твердых сплавов и нанесения защитных покрытий. Ранее была показана принципиальная возможность синтеза карбонитрида титана в режиме горения

из порошковой смеси $Ti+0.5C$ при давлении азота не более 2 атм. Однако низкая проницаемость ограничивает возможность использования порошковой смеси. Этому недостатка лишены гранулированные смеси из-за их значительно большей газопроницаемости. Ранее исследование процессов горения гранулированных смесей $Ti+0.5C$ в потоке азота не проводилось. Поэтому, в данной части работы, для выяснения принципиальной возможности получения карбонитрида титана, из гранулированной шихты $Ti+0.5C$ в режиме горения были проведены исследования закономерностей и механизма горения, а также комплексный анализ продуктов синтеза гранулированной смеси $Ti+0.5C$ в спутном потоке азота. При проведении экспериментов в этой главе в отличие от главы 3 использовалась сажа марки П-804Т.

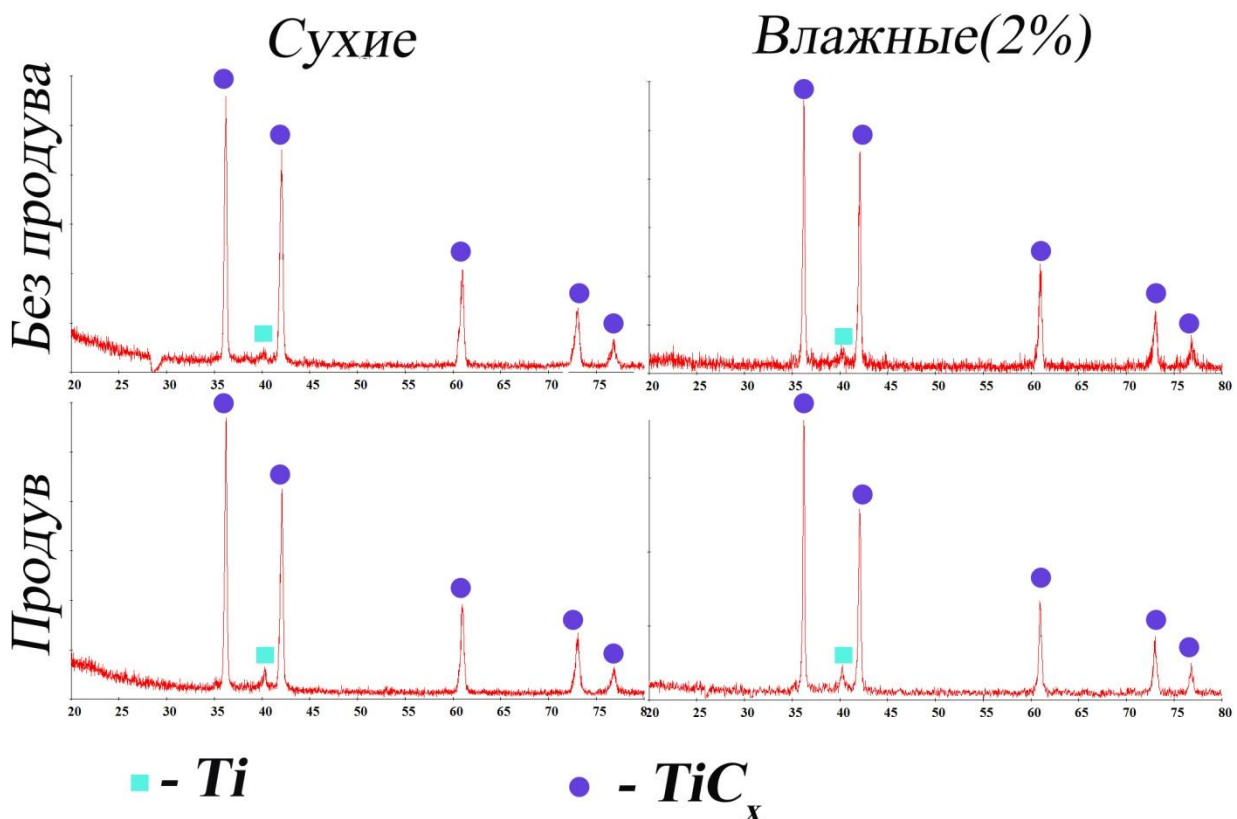


Рисунок 6. Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированной смеси $Ti+0.5C$.

Оказалось, что при продуве азотом гранулированной шихты в отличие от порошковой наблюдается один фронт горения, скорость которого по сравнению с продувом засыпки инертным газом возросла почти в 2 раза до 16,5мм/с (см. рисунок 7). Этот результат принципиально отличается от случая горения порошковой смеси $Ti+0.5C$, где замена инертного газа на азот привела к уменьшению скорости распространения первого фронта (фронта карбидизации), а скорость второго фронта (фронта азотирования) была ниже

скорости первого фронта. Следовательно, механизм горения гранулированной шихты принципиально отличается от порошковой. Сводная гистограмма полученных в ходе экспериментов значений скоростей горения гранулированного и порошкового составов $Ti+0.5C$ в зависимости от наличия или отсутствия потока активного и инертного газов приведена на рисунке 7.

Как видно из приведенных данных, скорость горения гранулированной шихты $Ti+0.5C$ при горении без потока газа превышает скорость горения порошковой шихты того же состава в 8,5 раз. Ввиду этого встал вопрос - чем обусловлены такие большие скорости горения гранулированных смесей? Ведь, с одной стороны, площадь и число контактов между гранулами стали меньше по сравнению с порошковой смесью ввиду увеличения размеров гранул по сравнению с размерами частиц в порошковой смеси более чем на порядок. С другой стороны, гранулы имеют отличный от порошковой смеси состав, т.к. в процессе грануляции к исходной порошковой смеси добавлялся дополнительный компонент - поливинилбутираль, используемый в качестве вещества-связки. Также исходная порошковая смесь дополнительно смешивалась в жидкой фазе (спиртовой раствор поливинилбутираля) и перетиралась, благодаря чему внутри гранулы может увеличиваться площадь контакта реагентов, а их смешение становится более однородным.

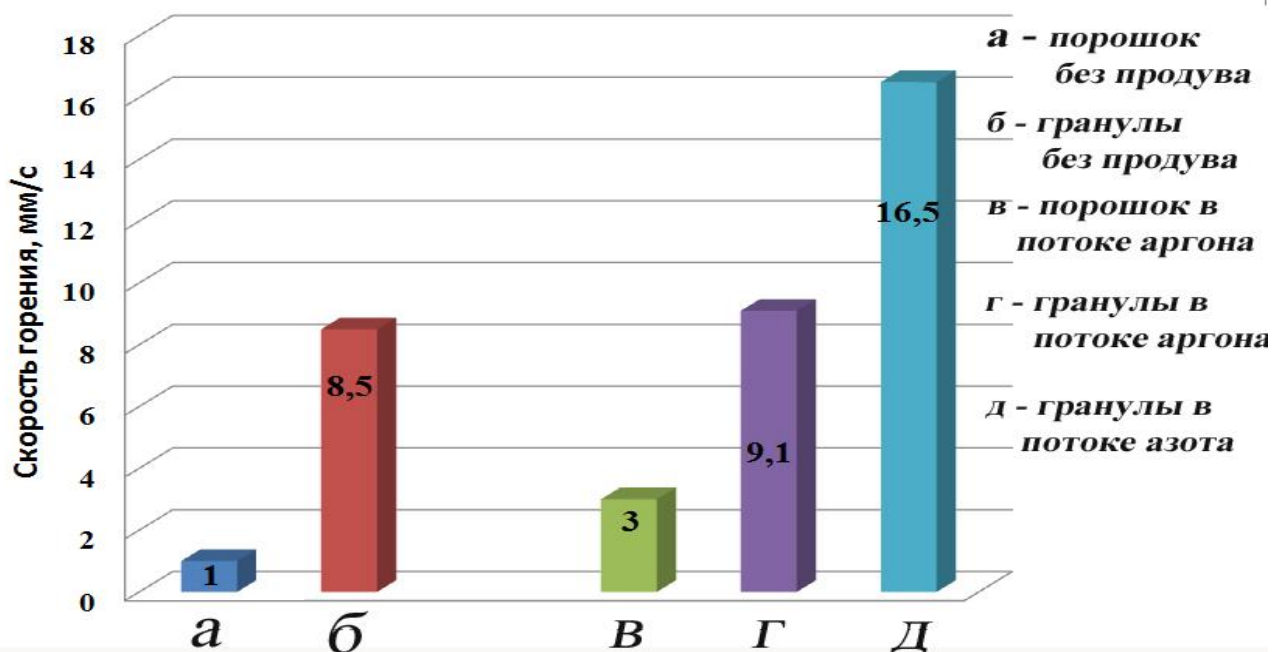


Рисунок 7. Зависимости скоростей горения гранулированного и порошкового составов от наличия потока газа.

В ходе специальных экспериментов было показано, что добавка порошка поливинилбутираля к исходной порошковой шихте в таком же массовом соотношении, как и при грануляции, приводит к понижению скорости горения с 1мм/с до 0,4мм/с. Дополнительное смешение порошков титана и сажи в спирте приводит к увеличению скорости горения порошковой смеси с 1мм/с до 4мм/с, но не объясняет увеличения скорости горения гранулированного состава

до значений 8,5мм/с. Следовательно, при горении гранулированного состава проявляются другие факторы, способствующие увеличению скорости горения. Например, возможно изменение механизма распространения волны горения за счет грануляции состава. Дальнейшее исследование было направлено на изучение вклада различных механизмов передачи тепла между гранулами при горении состава. Известны три механизма передачи тепла: кондуктивный, конвективный и лучистый. При этом можно принять, что, по сравнению с порошковой смесью, на мезомасштабе вклад кондуктивного теплообмена стал менее значительным ввиду увеличения размера структурного элемента засыпки (гранул) более чем в 20 раз по сравнению с размером частиц титана и, соответственно, уменьшения количества контактов.



Рисунок 8. Схема узла разделяющего на две части гранулированную засыпку.

Для исследования влияния конвективного теплопереноса фильтрующимся газом засыпка разделялась на две части специальным узлом (рисунок 8), исключая кондуктивный контакт между верхней и нижней частями засыпки (рисунок 9, а). Было установлено, что нижняя часть засыпки воспламенялась только в потоке азота и не воспламенялась в потоке аргона. Из полученных в ходе экспериментов данных следует, что воспламенение нижней части засыпки в потоке азота происходит при более низкой температуре, чем в потоке аргона. Имеющиеся в литературе данные позволяют понять этот результат. Так, температура воспламенения порошка титана в азоте составляет 882°C и совпадает с температурой фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) в титане, тогда как температура воспламенения смеси порошка титана с сажей, согласно данным, равна температуре плавления титана ($T_{пл} = 1660^\circ\text{C}$). Следовательно, воспламенение нижней части засыпки происходит за счет нагрева гранул потоком газа, фильтрующимся через горячие продукты синтеза, до температуры фазового перехода и дальнейшего инициирования реакции титана с азотом.

Для оценки условий, при которых конвективный нагрев шихты потоком фильтрующегося азота может обеспечить наблюдаемую в экспериментах скорость горения были проведены специальные расчеты, учитывающие влияние конвективного переноса тепла на процесс горения. Результаты расчетов показали, что, в предположении о полном прогреве гранул скорость нагрева шихты потоком фильтрующегося азота $U_{cool} = c_g G_0 / c_s \rho_s$ (2), (где G_0 -

величина потока газа, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, c_g - теплоемкость газа, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, c_s - теплоемкость смеси $\text{Ti}+0.5\text{C}$, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, ρ - средняя плотность смеси, $\text{кг}/\text{м}^3$.) оказалась намного меньше скорости горения (2,0 мм/с против 16,5мм/с). Такую скорость горения газовый поток может обеспечить только в том случае, если к моменту воспламенения гранул будет прогрет только поверхностный слой, контактирующий с газовым потоком. Этот факт формально соответствует уменьшению ρ_s в формуле (2). Была определена толщина прогретого слоя d при котором скорость нагрева потоком газа будет равна скорости горения.



Рисунок 9. Фотографии исходной и горящей гранулированной смеси $\text{Ti}+0.5\text{C}$, разделенной на две части специальным узлом (см. рисунок 8) в потоке аргона: а - исходная смесь перед синтезом, б - в процессе горения.

На основании экспериментальных и расчетных данных процесс распространения фронта горения в спутном потоке азота можно представить себе следующим образом. Азот, фильтруясь через сгоревшие продукты, нагревается до высокой температуры близкой к температуре продуктов и, попадая в холодную часть засыпки, нагревает поверхность гранул до температуры фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) в титане (882°C). Это приводит к активному взаимодействию титана с азотом и выделению большого количества тепла. На поверхности гранул развивается высокая температура, что приводит к инициированию реакции $\text{Ti}+0.5\text{C}$. Фронт этой реакции распространяется внутрь гранулы, в результате чего начинается интенсивное газовыделение из гранулы. Поэтому, пока фронт реакции $\text{Ti}+0.5\text{C}$ не дойдет до центра гранулы, примесный газ препятствует проникновению азота внутрь гранулы. После окончания реакции титана с сажей примесное газовыделение прекращается и фильтрующийся азот начинает поступать внутрь гранулы с образованием карбонитрида титана. Следовательно, горение гранулированной шихты в спутном потоке азота принципиально отличается от горения порошковой шихты в потоке. В последнем случае, ведущей реакцией является реакция карбидизации, а азотирование полупродукта происходит во втором фронте. Причем весь поступающий в образец азот потребляется в этом фронте.

Причиной такого кардинального изменения механизма распространения зоны реакции является с одной стороны, облегчение фильтрации газа через образец (макро уровень), а с другой, более трудный подвод газа к каждой частице полупродукта из-за необходимости фильтрации внутрь гранулы, которые имеют более высокую плотность по сравнению с исходной порошковой смесью насыпной плотности.

Для выяснения влияния потерь тепла излучением на скорость горения сплошной (не разделенной шайбой) засыпки из гранулированной шихты состава $Ti+0.5C$ в потоке аргона с внешней части пробирки устанавливался светоотражающий экран из никелевой фольги толщиной 0.25мм, выполнявший роль отражателя излучения. Оказалось, что скорость горения смеси в потоке аргона увеличилась с 9.1 до 16.7 мм/с. При этом для порошковой смеси состава $Ti+0.5C$ установка экрана из никелевой фольги к заметному увеличению скорости горения не приводила.

Для исследования влияния лучистого теплопереноса были проведены специальные эксперименты: засыпка также разделялась на две части специальным узлом (рисунок 9, а) для исключения кондуктивного контакта между верхней и нижней частями засыпки, а для изменения условий лучистого теплообмена горячей смеси с внешней стороны кварцевой трубки устанавливался такой же экран из никелевой фольги. Было установлено, что при горении гранулированной смеси состава $Ti+0.5C$ в потоке аргона сгорает как верхняя, так и нижняя часть засыпки, в то время как без экрана нижняя часть засыпки не сгорала. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о сильном влиянии теплообмена излучением на закономерности горения гранулированной шихты.

Данные рентгенофазового анализа показали возможность синтеза карбонитридов титана из гранулированной шихты $Ti+0.5C$ при давлении азота не более 2 атм. Рентгенограммы продуктов синтеза приведены на рисунке 10.

На рисунке представлены первые 2 пика из рентгенограмм и дополнительно проведены вертикальные линии, положение которых соответствует положению первых двух пиков карбида и нитрида титана TiC и TiN . Как видно из рисунка 10, рентгенограммы продуктов синтеза как порошковой, так и гранулированной смесей идентичны. Пики продуктов синтеза располагаются между пиками карбида и нитрида титана, из чего можно сделать вывод о том, что продукт представляет собой карбонитрид титана, по составу близкий к стехиометрии $TiC_{0.5}N_{0.5}$, также в небольшом количестве присутствуют фазы карбида и нитрида титана. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что получены прямые доказательства возможности синтеза карбонитридов титана из порошковой и гранулированной смесей $Ti+0.5 C$ в потоке азота в режиме горения при давлении газа не превышающем 2 атм.

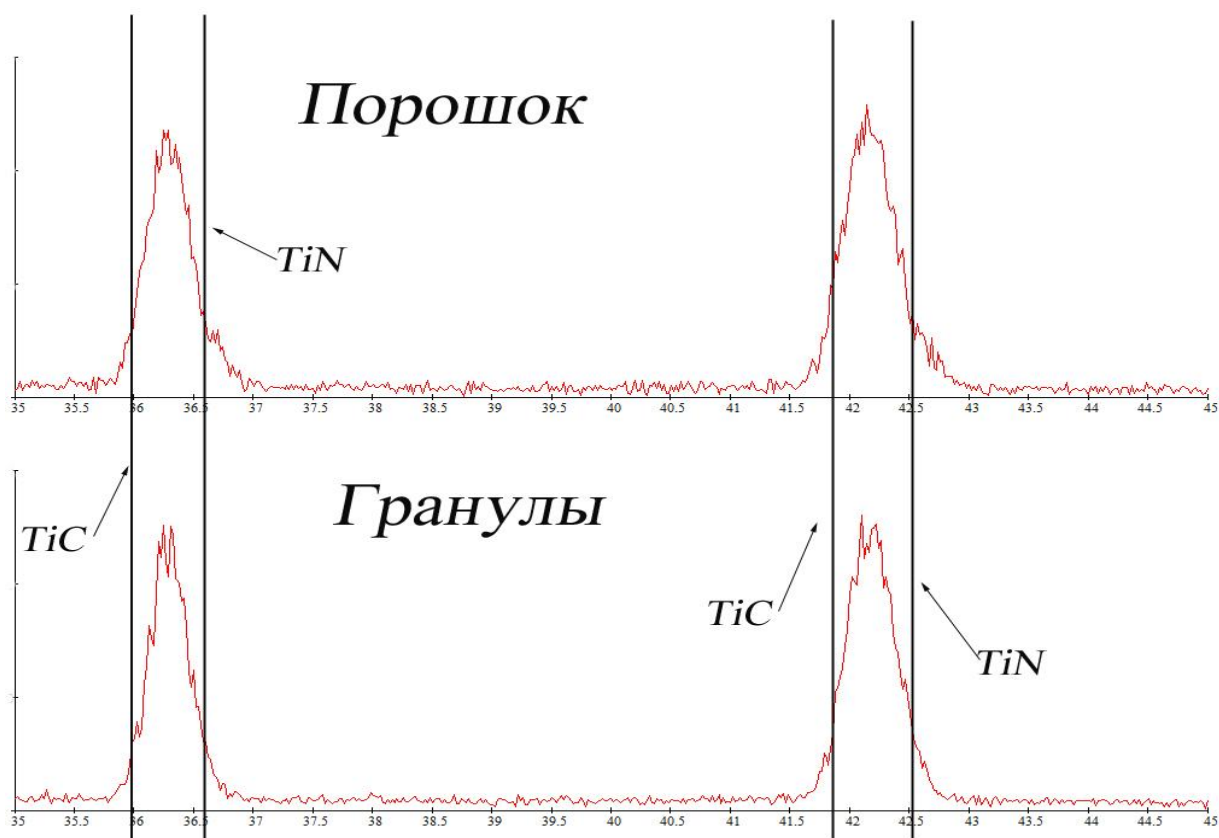


Рисунок 10. Рентгенограммы продуктов синтеза порошковой и гранулированной смеси $Ti+0.5C$ в потоке азота.

Пятая глава. В главе 4 было показано, что существует принципиальная возможность получения карбонитрида титана из порошковой и гранулированной смесей $Ti+0.5C$ в спутном потоке азота в режиме горения и был предложен механизм процесса распространения волны горения в гранулированной шихте. Однако, ни в случае порошковой, ни в случае гранулированной смесей не была достигнута полная степень азотирования. Была высказана гипотеза, что для повышения степени азотирования необходимо исключить процесс взаимодействия TiC с жидким титаном. Поэтому было предложено вместо смеси $Ti+0.5C$ использовать смесь $TiC+Ti$, причем соотношение реагентов рассчитывалось из условия, что весь углерод вводился в виде карбида титана TiC . В исходной смеси мольное соотношение карбида титана и титана равно 1:1 (55.6% массовых TiC + и 44.4 % массовых Ti). Ранее исследование процессов горения гранулированных и порошковых смесей $TiC+Ti$ в потоке азота не проводилось. Поэтому, в данной части работы были проведены исследования закономерностей и механизма горения, а также комплексный анализ продуктов синтеза гранулированной смеси $TiC+Ti$ в спутном потоке азота. Расчеты, проведенные в программе Termo показали, что такая смесь ($TiC+Ti$) может гореть в атмосфере азота за счет большого теплового эффекта взаимодействия титана с азотом. Отметим, что в экспериментах использовался карбид титана двух фракций - мелкий (до 15мкм) и крупный (15-120мкм).

В результате проведенных исследований было установлено, что продув порошковой смеси TiC+Ti из мелкого TiC насыпной плотности спутным потоком азота не приводил к распространению фронта горения по смеси.

В то же время, гранулированная смесь из мелкого карбида титана, а также порошковая и гранулированная шихта из крупного карбида титана оказались способны гореть в потоке азота при перепаде давлений не более 2атм. Измеренные скорости в зависимости от состава смеси и условий эксперимента приведены на рисунке 11.

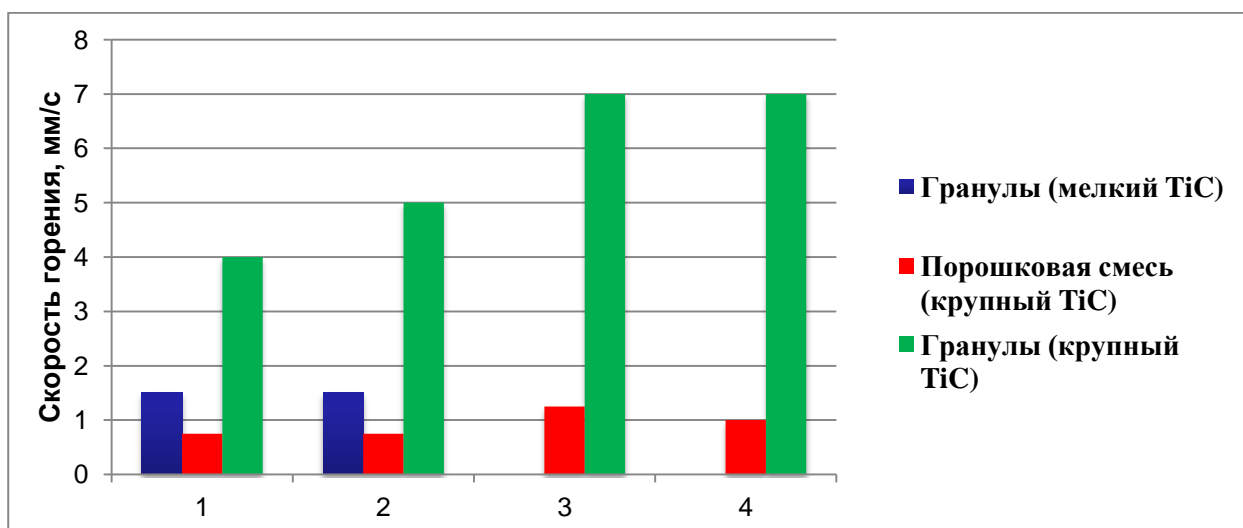


Рисунок 11. Скорости горения порошковой и гранулированной смеси TiC+Ti в потоке азота при различных условиях проведения экспериментов: 1 - 2атм сверху, 1 атм снизу; 2- 2атм сверху, 1 атм снизу + экран; 3 - 2атм сверху, 0 атм снизу (вакуумный насос); 4 - 2атм сверху, 0 атм снизу (вакуумный насос) + экран.

Для изменения условий лучистого теплообмена горящего образца с внешней средой в специальной серии опытов с внешней стороны пробирки устанавливался экран из никелевой фольги, аналогичный тому, что применялся в исследованиях, описанных в главе 4: диаметр 25мм, толщина фольги - 0,25мм. Как видно из данных, приведенных на рисунке 12, установка экрана приводит к возрастанию скорости горения только гранулированных составов, для порошковых смесей видимого эффекта на скорость горения установка экрана не произвела. Этот результат находится в корреляции с данными, полученными в главе 4 при исследовании вклада лучистого теплообмена на закономерности горения смесей Ti+0.5C и объясняется более высокой оптической прозрачностью гранулированной шихты по сравнению с порошковой смесью. В результате экспериментальных исследований и проведенных расчетов показано, что при горении гранулированной смеси из мелкого карбида титана гранулы полностью или почти полностью прогреваются в зоне прогрева. В то же время при горении гранулированной смеси из крупного карбида титана, ввиду более высокой пористости (55% против 20% для смеси из мелкого карбида титана), в лидирующей части фронта потоком газа прогревается и

воспламеняется только поверхностный слой гранул, что обеспечивает более высокие скорости горения гранулированной смеси из крупного карбида титана. Эти данные говорят о различном механизме распространения волны горения в гранулированной смеси TiC+Ti в зависимости от дисперсности компонентов.

Согласно данным химического (таблица 2) и рентгенофазового анализов (рисунок 12) в результате горения гранулированной смеси TiC+Ti получается карбонитрид титана переменного состава с формальной формулой продукта $TiC_{0.5}N_{0.44}$. Приведенные в таблице 2 формальные формулы продуктов отображают лишь мольное соотношение между основными компонентами продуктов. При этом необходимо отметить, что гранулирование данной смеси привело к значительному повышению содержания азота в продуктах реакции (с 7,5% до 10%, см. таблицу 2)

Таблица 2. Содержание азота в продуктах горения по результатам химического анализа (массовые %), в скобках приведены формальные формулы продуктов, соответствующие данным степеням азотирования.

Тип смеси	Содержание азота, % масс.	
	мелкий TiC	крупный TiC
Порошковая	-	7,5% ($TiC_{0.5}N_{0.32}$)
Гранулированная	9,5% ($TiC_{0.5}N_{0.4}$)	10% ($TiC_{0.5}N_{0.44}$)

Практически полное отсутствие пиков карбида титана на рентгенограмме продуктов синтеза гранулированной смеси TiC+Ti (см. рисунок 12, б, в), используемого в качестве исходного реагента и неплавящегося в ходе реакции (расчетная адиабатическая температура горения смеси TiC+Ti составляет 3219К, а температура плавления TiC - 3430К) говорит о том, что в процессе синтеза имеет место процесс гомогенизации – взаимного растворения – исходного TiC и образующегося в ходе синтеза TiN с образованием карбонитрида титана TiC_xN_y .

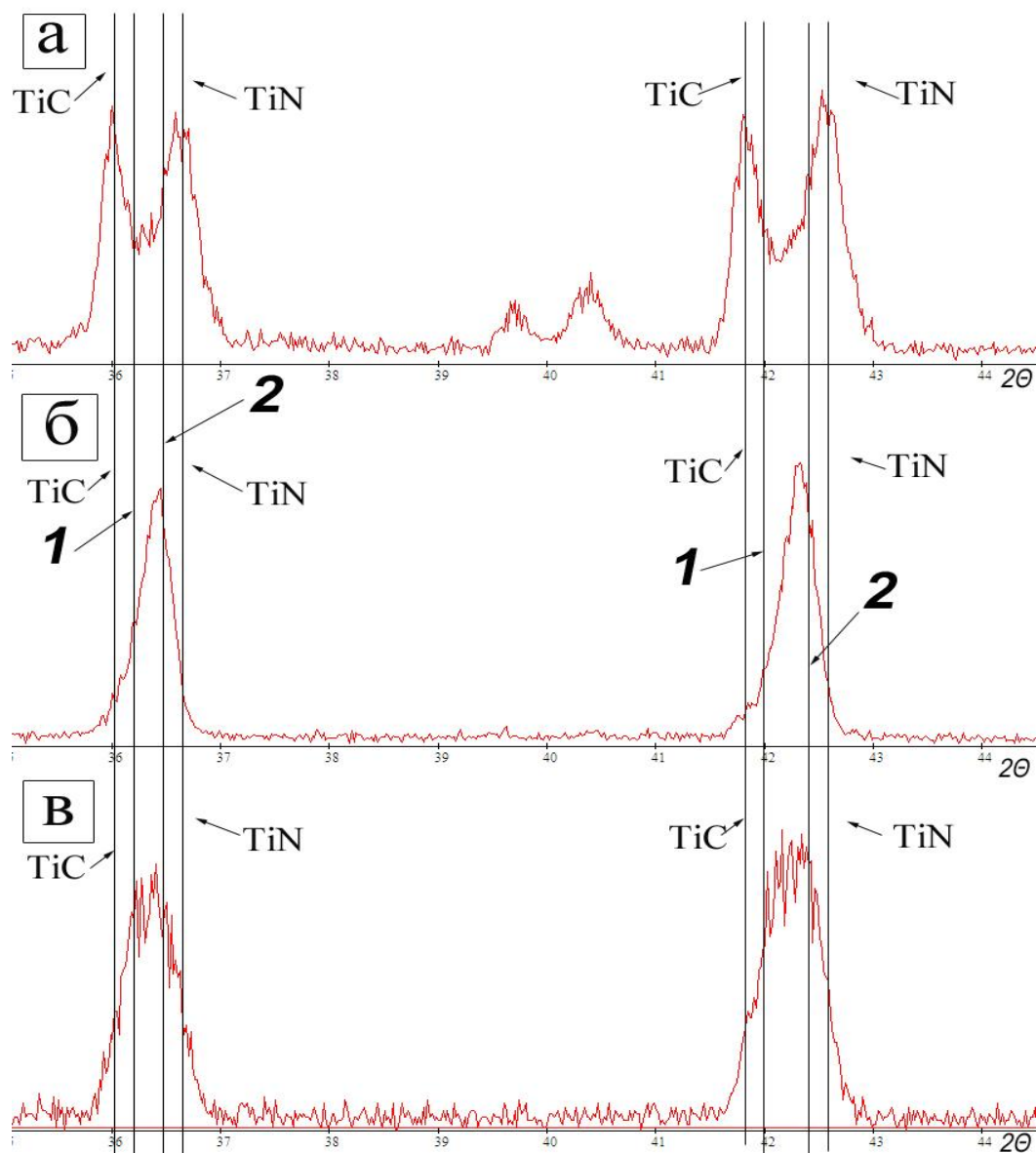


Рисунок 12. Рентгенограммы главных пиков продуктов горения: а – порошковой смеси из крупного TiC, б – гранулированной смеси из крупного TiC, в - гранулированной смеси из мелкого TiC; линии 1 соответствуют максимумам двух первых пиков карбонитрида титана состава $TiC_{0.7}N_{0.3}$ (карточка 42-1489, PDF-2), а линии 2 - $TiC_{0.3}N_{0.7}$ (карточка 42-1488, PDF-2)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

На примере системы $Ti+0.5C$ установлено, что для систем, горящих по конвективно-кондуктивному механизму, гранулирование приводит к нивелированию влияния влажности исходной смеси на скорость горения и фазовый состав продуктов синтеза.

Показано, что при горении гранулированного состава $Ti+0,5C$ в потоке азота наблюдается только один фронт, что свидетельствует об изменении механизма горения по сравнению с порошковой смесью того же состава.

На основании экспериментальных и расчетных данных предложен механизм распространения волны горения в гранулированных смесях $Ti+0.5C$ в потоке азота.

Проведенные исследования показали, что в механизме распространения волны горения гранулированной смеси $Ti+0.5C$ в потоке инертного газа существенную роль играет лучистый теплообмен.

Установлено, что гранулирование смеси $TiC + Ti$ является эффективным способом повышения степени азотирования продуктов горения.

Установлено, что при горении гранулированных смесей $TiC + Ti$ в потоке азота, в отличие от порошковых того же состава, имеет место процесс гомогенизации TiC и TiN с образованием карбонитрида титана.

Показана принципиальная возможность синтеза карбонитридов титана из гранулированных шихт состава $Ti + 0.5C$ и $TiC + Ti$ в режиме горения при давлениях азота не более 2 атм.

Полученные экспериментальные результаты являются основой для разработки новых математических моделей, описывающих горение гранулированных систем в потоке активного и инертного газа.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи опубликованные в реферируемых журналах

1. Seplyarskii, B. S. Influence of Granulation on Combustion of $2Ti + C$ Mixtures / B. S. Seplyarskii, A. G. Tarasov, and R. A. Kochetkov // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis.– 2013.– Vol. 22.– No. 1. –Pp. 65–67.
2. Сеплярский, Б. С. Исследование закономерностей горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в потоке инертного газа / Б. С. Сеплярский, А. Г. Тарасов, Р. А. Кочетков // Химическая физика. – 2013.– Т.32.– № 6.– С. 61–68.
3. Сеплярский, Б. С. Экспериментальное исследование горения "безгазового" гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в спутном потоке аргона и азота / Б. С. Сеплярский, А. Г. Тарасов, Р. А. Кочетков // Физика горения и взрыва. – 2013.– №5.– С. 55-63
4. Seplyarskii, B. S. Combustion of $Ti-TiC$ Blends in a Coflow of Nitrogen Gas / B. S. Seplyarskii, A. G. Tarasov, R. A. Kochetkov, and I. D. Kovalev // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis.– 2013.– Vol. 22.– No. 3.– Pp. 173–175.

Статьи в сборниках научных конференций

1. Кочетков, Р.А. Исследование закономерностей горения гранулированной смеси $Ti+0.5C$ в потоке инертного газа / Р.А.Кочетков, А.Г.Тарасов, Б.С.Сеплярский // IX Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. – Черногловка, 2011.– С. 48–50

2. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения порошковой смеси $Ti + TiC$ в спутном потоке азота / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков // Тезисы докладов и сообщений 14 Минского Международного форума по тепломассообмену.– Беларусь, Минск, 2012.– Т. 2.– часть 2.– С. 558–561.
3. Тарасов, А.Г. Влияние гранулирования на механизм передачи тепла при горении смеси $2Ti + C$ в спутном потоке газа / А.Г. Тарасов, Б.С. Сеплярский, И.А. Тарасова, Р.А. Кочетков // Тезисы докладов и сообщений 14 Минского Международного форума по тепломассообмену.– Беларусь, Минск, 2012.– Т. 2.– часть 2.– С. 561–564.
4. Тарасов, А.Г. Закономерности горения гранулированной смеси $2Ti + C$ в спутном потоке инертного газа / А.Г. Тарасов, Б.С. Сеплярский, И.А. Тарасова, Р.А. Кочетков // Тезисы докладов и сообщений 14 Минского Международного форума по тепломассообмену.– Беларусь. Минск, 2012.– Т. 2.– часть 2.– С. 564–567.
5. Тарасов, А.Г. Экспериментальное исследование закономерностей горения гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в спутном потоке аргона и азота / А.Г.Тарасов, Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков // X Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых.– Черногоровка, 2012.– С. 65–67.
6. Кочетков, Р.А. Закономерности горения порошковой и гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в спутном потоке инертного газа / Р.А. Кочетков, А.Г.Тарасов, Б.С. Сеплярский // X Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых.– Черногоровка, 2012.– С.42–45.
7. Кочетков, Р.А. Закономерности горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в спутном потоке инертного газа / Р.А. Кочетков // IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов».– Москва, 2012.– С. 318–320.
8. Кочетков, Р.А. Влияние гранулирования на механизм передачи тепла при горении смеси $Ti + 0.5C$ в спутном потоке газа / Р.А. Кочетков // IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов».– Москва, 2012.– С. 320–322.
9. Сеплярский, Б.С. Влияние примесного газовыделения (влажности) на закономерности фильтрационного горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + 0.5C$ / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, Л.Ф. Афанасьева // Третья конференция по фильтрационному горению.– Черногоровка, 2013.– С. 50–53.
10. Сеплярский, Б.С. Закономерности фильтрационного горения порошковой и гранулированной смеси $TiC + Ti$ в потоке азота / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, И.Д. Ковалев // Третья конференция по фильтрационному горению.– Черногоровка, 2013.– С. 54–58.
11. Тарасов, А.Г. Влияние гранулирования на механизм распространения зоны реакции при горении смеси $2Ti + C$ в спутном потоке азота // А.Г. Тарасов,

- Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков // Третья конференция по фильтрационному горению.– Черногловка, 2013.– С. 59-62.
12. Тарасов, А.Г. Влияние спутного потока инертного газа на закономерности горения гранулированной и порошковой смеси $2Ti+C$ // А.Г. Тарасов, Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Л.Ф. Афанасьева // Третья конференция по фильтрационному горению.– Черногловка, 2013.– С. 63-66.
 13. Кочетков, Р.А. Закономерности горения порошковой и гранулированной смесей $Ti+TiC$ в спутном потоке азота / Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов // II Всероссийская молодежная конференция "Успехи химической физики".– Черногловка, 2013.– С. 19.
 14. Тарасов, А.Г. Влияние влажности на закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti+0.5C$ в потоке инертного газа / А.Г. Тарасов, Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков // II Всероссийская молодежная конференция "Успехи химической физики".– Черногловка, 2013.– С. 34.
 15. Кочетков, Р.А. Закономерности горения порошковой и гранулированной смесей $Ti+TiC$ в спутном потоке азота / Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, И.Д. Ковалев // XXV конференция "Современная химическая физика".– Туапсе, 2013.– С. 81.
 16. Кочетков, Р.А. Влияние гранулирования на механизм передачи тепла при горении смеси $Ti+0.5C$ в спутном потоке азота / Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов // XXV конференция "Современная химическая физика".– Туапсе, 2013.– С. 82.
 17. Кочетков, Р.А. Исследование влияния влажности исходной смеси на закономерности горения смесей $Ti+0.5C$ / Р.А. Кочетков // X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов».– Москва, 2013.– С. 255-257.
 18. Кочетков, Р.А. Исследование влияния примесного газовыделения (влажности) на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза порошковых и гранулированных смесей $Ti+0.5C$ в потоке инертного газа / Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов // XI Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых.– Черногловка, 2013.– С. 59-62.