

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СОСТАВОВ $Ti+xC$ ( $0.5 < x < 1$ ) НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ В ПОТОКЕ АРГОНА И АЗОТА

Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
\*sepl@ism.ac.ru

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения гранулированных и порошковых смесей  $Ti+xC$  ( $0.5 < x < 1$ ) в спутном потоке инертного (аргон) или активного (азот) газов, помещенных в кварцевую трубку.

Особый интерес с научной точки зрения представляет горение смесей  $Ti+xC$  ( $x > 0.5$ ) в потоке активного газа, т.к. ранее для смеси  $Ti+0.5C$  нами было показано, что горение гранулированной шихты в спутном потоке азота принципиально отличается от горения порошковой шихты в потоке азота. Так, при горении порошковых смесей  $Ti+0.5C$  в потоке азота наблюдается двухфронтная структура, причем скорость первого фронта (фронта карбидизации) определяется взаимодействием титана с углеродом, а второго (фронта азотирования) – взаимодействием непрореагировавшего в первом фронте титана с азотом [1, 2]. При этом скорость каждого из фронтов реакции, согласно работе [1], должна определяться своим механизмом распространения: для фронта карбидизации – конвективно-кондуктивным [3], а для фронта азотирования – фильтрационным [4]. Согласно термодинамическим расчетам, проведенным в программе TERMO, азот не вытесняет углерод из карбида титана. Поэтому можно ожидать, что при увеличении доли углерода в смеси, пропадет второй фронт, т.к. все большее количество титана прореагирует в первом фронте с углеродом с образованием карбида титана. Для гранулированных же составов  $Ti+0.5C$  было показано, что реакция взаимодействия азота с титаном играет ведущую роль в механизме распространения волны горения [2], т.к. фильтрующийся газ обеспечивает поджиг гранул с поверхности. В результате взаимодействия азота с титаном на поверхности гранул развивается высокая температура, что приводит к инициированию реакции титана с углеродом. Фронт этой реакции распространяется внутрь гранулы, в результате чего начинается интенсивное газовыделение из гранулы. Источником примесного газовыделения является как титан, так и продукты разложения поливинилбутираля [2, 5–7]. После сгорания гранулы примесное газовыделение прекращается, и фильтрующийся азот

начинает поступать внутрь гранулы. Следовательно, горение гранулированной шихты  $Ti+0.5C$  в спутном потоке азота принципиально отличается от горения порошковой шихты в потоке азота [1]. Особый научный интерес вызывают закономерности горения состава  $Ti+C$  в азоте, для которого по данным термодинамических расчетов продуктом реакции является стехиометрический карбид титана. Следовательно, азот должен вести себя также, как и инертный газ. С другой стороны, на основании данных работы [2] можно ожидать, что поток активного газа будет поджигать с поверхности гранулы и в дальнейшем не принимать участия в химической реакции. Т.е. открывается возможность управления скоростью горения за счет потока активного газа практически без изменения химического состава продуктов. Также нельзя достоверно спрогнозировать закономерности горения порошковой смеси  $Ti+C$  в спутном потоке азота: например, можно ожидать, что в этом будет реализоваться нестационарный режим горения. Для того, чтобы ответить на эти и другие вопросы нами были проведены экспериментальные исследования закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей  $Ti+0.5C$ ,  $Ti+0.75C$ ,  $Ti+C$  в потоке инертного (аргон) и активного (азот) газов при разных перепадах давлений. Сопоставление результатов экспериментов с потоками активного и инертного газов позволит разделить влияние конвективного теплопереноса фильтрующимся газом и химического взаимодействия азота с титаном на процесс горения. Сравнение же закономерностей горения порошковых и гранулированных составов в потоке газа при одинаковом перепаде давлений позволит сделать обоснованные выводы о влиянии гранулирования на механизм распространения волны горения в смесях  $Ti+xC$ .

Гранулирование проводилось путем протирания исходной порошковой смеси, смешанной с 4% раствором поливинилбутираля в этиловом техническом спирте, через сито с размером ячейки 1,25мм. Затем частицы высушивались на воздухе в течение 10 ч и рассеивались на вибросите. В данной работе использовались полученные гранулы с размерами, лежащими в диапазоне 0,63–1,6мм.

Исследование закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке, подробно описанной в [2]. Данная установка позволяет сжигать смеси как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. Скорость горения определяется на основании покадровой обработки видеозаписей процесса горения. Для создания разности давлений на торцах образца, равным 1 или 2 атм. были использованы два способа: 1) подача газа осуществлялась с верхнего торца

при давлении равном 2 атм, а на нижнем торце давление было равно 1 атм., 2) увеличенный перепад давлений (2 атм.) и, соответственно, поток газа, через образец обеспечивался подключением к нижней части пробирки через газовую магистраль форвакуумного насоса, а на верхнем торце давление было равно 2 атм. Для краткости изложения в дальнейшем для случая 1 будем писать перепад 2–1, а для случая 2 – 2–0.

Данные по изменению линейных скоростей горения порошковых смесей  $Ti+xC$  за счет потока газа представлены на рисунке 1.

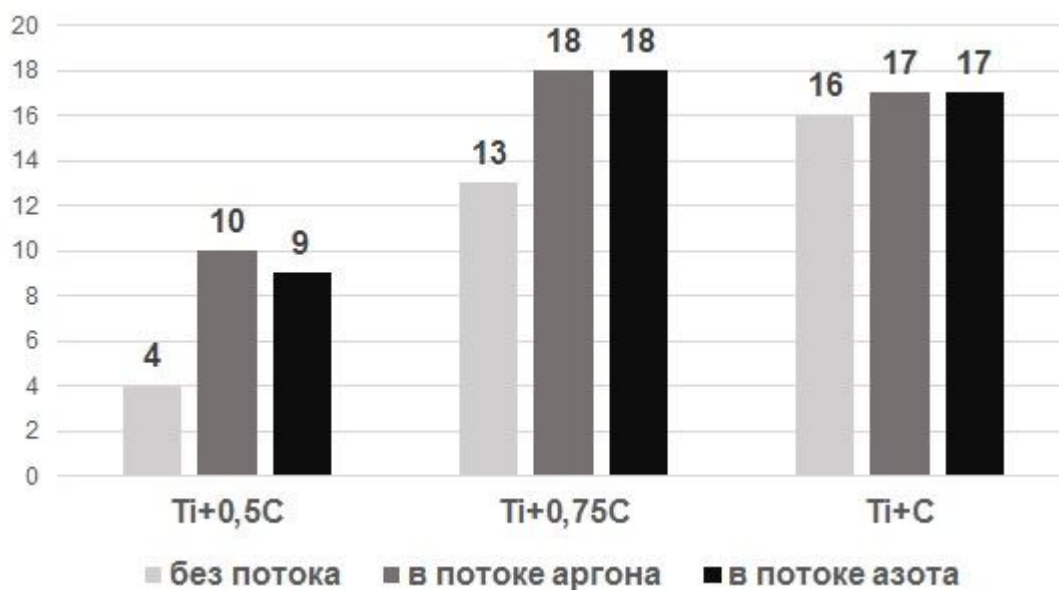


Рис. 1. Скорости горения порошковых смесей  $Ti+xC$  при различных условиях проведения экспериментов. Перепад давлений 2-1.

Как видно из рис. 1, спутный поток азота изменяет скорость горения порошковых смесей практически также как и поток аргона. Следует также отметить, что для смеси  $Ti+C$  поток газа практически не оказывает влияния на скорость горения, что явилось несколько неожиданным результатом. По-видимому, в этом случае из-за высокой скорости горения смеси  $Ti+C$ , и, соответственно, высокой скорости примесного газовыделения, давление, создаваемое примесным газовыделением во фронте горения, становится равным или больше внешнего перепада давления. Поэтому перепад давлений в 1 атм. не оказывает влияния на скорость распространения волны горения.

Данные по изменению линейных скоростей горения гранулированных смесей при наличии потока инертного газа сведены в гистограмму, представленную на рисунке 2.

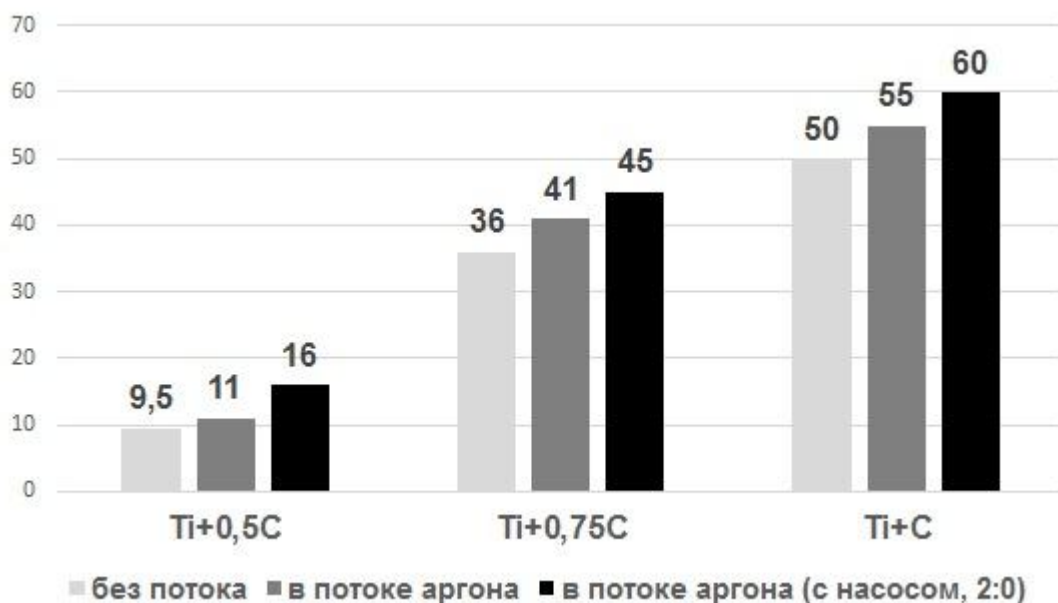


Рис. 2. Скорости горения гранулированных смесей  $Ti+xC$  в потоке аргона при различных условиях проведения экспериментов.

Если обратить внимание на абсолютные значения прибавки к скоростям горения за счет изменения потока газа, то видно, что они почти одинаковые для всех составов и, как правило, не превышают 5–6 мм/с. Проведенные авторами расчеты с использованием результатов теории фильтрационного горения [4] показали, что наблюдаемое в экспериментах увеличение скорости горения определяется, прежде всего, конвективным переносом тепла потоком фильтрующегося газа.

Данные по изменению линейных скоростей горения гранулированных смесей  $Ti+xC$  при наличии потока азота представлены на рис. 3.

Анализируя данные, представленные на рис.3 стоит отметить, что расчетное максимально возможное увеличение скорости горения гранулированных смесей за счет конвективного переноса тепла потоком азота для данных расходах газа составляет 4–5 мм/с при возрастании перепада давлений на одну атмосферу. Поэтому обнаруженное в экспериментах значение прибавки скорости горения при увеличении перепада давления нельзя считать вызванным только конвективным переносом тепла потоком азота, т.к. оно значительно больше 4–5 мм/с. Полученные данные позволяют говорить о неравновесном механизме горения гранулированных смесей  $Ti+xC$  в спутном потоке азота, когда последовательность химических реакций в волне горения определяется особенностями кинетики взаимодействия титана с азотом и углеродом. Особенно ярко неравновесный механизм проявляется при горении смеси  $Ti+C$ , для которой по данным

термодинамических расчетов продуктом реакции является только стехиометрический карбид титана. Следовательно, азот должен вести себя также как и инертный газ.

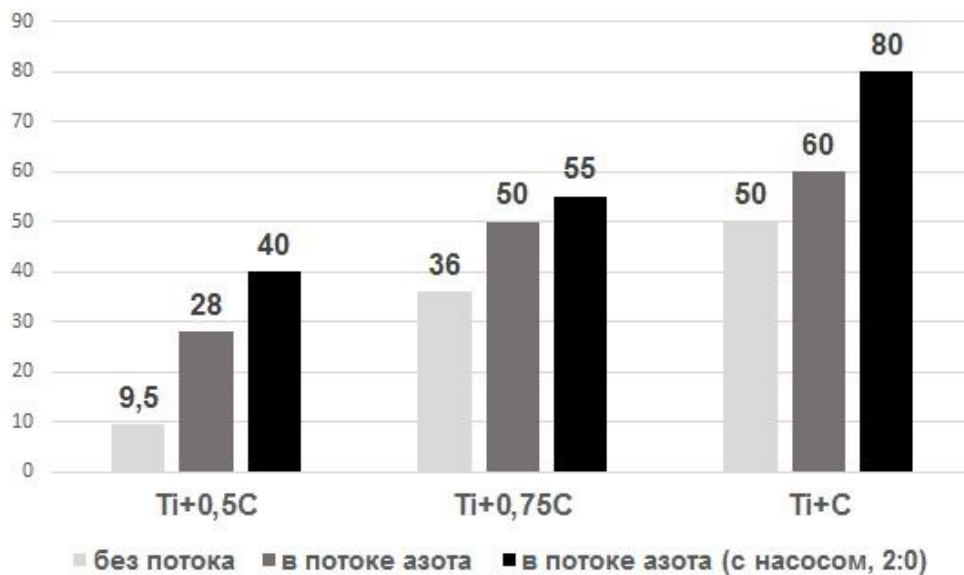


Рис. 3. Скорости горения гранулированных смесей  $Ti+xC$  в потоке азота при различных условиях проведения экспериментов.

Однако проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать вывод о том, что поток активного газа поджигает с поверхности гранулы и играет ведущую роль в механизме распространения волны горения. На основании проведенных исследований распространение фронта горения в засыпке из гранулированной шихты  $Ti+xC$  в спутном потоке азота можно представить себе следующим образом. Азот, фильтруясь через сгоревшие продукты, нагревается и воспламеняет поверхность гранул. На поверхности развивается высокая температура, что приводит к иницированию реакции  $Ti+C$ . Фронт этой реакции распространяется внутрь гранулы, в результате чего начинается интенсивное газовыделение из гранулы. После сгорания гранулы для смеси  $Ti+C$  процесс на этом заканчивается, а для смесей  $Ti+0.5C$  и  $Ti+0.75C$  фильтрующийся азот начинает поступать внутрь гранулы. Следовательно, горение гранулированной шихты в спутном потоке азота для всех исследованных смесей принципиально отличается от горения порошковой шихты в потоке азота. Причиной такого кардинального изменения механизма распространения зоны реакции является, прежде всего, изменение структуры пористой среды, увеличивающее с одной стороны поток газа через образец (макро уровень), а с другой, уменьшающее поверхность теплообмена шихты и фильтрующегося азота и

затрудняющее подвод газа к каждой частице полупродукта из-за необходимости фильтрации газа внутрь гранулы, т.е. появление так называемого мезо уровня.

### **Литература**

- [1] Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, А.Г. Тарасов, ФГВ, 47, 3, (2011) 44-50.
- [2] Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, ФГВ, 49, 5, (2013) 55-63.
- [3] Б.С. Сеплярский, ДАН, 396, 5, (2004) 640-643.
- [4] А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский, ДАН, 241, 1, (1978) 72-75.
- [5] С.В. Костин, В.В. Барзыкин, ФГВ, 37, 3, (2001) 58-63.
- [6] A.G. Tarasov, B.S. Seplyarskii, Yu.N. Barinov, V.N. Semenova, Mend. Commun., 21, 5, (2011) 289-290.
- [7] Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр, ФГВ, 45, 1, (2009), 30-37.