

# ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ТИТАН-АЛЮМИНИЙ-АЗОТ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

И.А. Студеникин\*, А.В. Линде, А.А. Кондаков, В.В. Грачев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
[studenikin@ism.ac.ru](mailto:studenikin@ism.ac.ru)

Горение в системе титан-алюминий-азот является интересным объектом для исследования как с точки зрения фундаментальной науки о горении, так и с точки зрения различных приложений благодаря возможности получения ценных продуктов горения – высших нитридов титана и алюминия, МАХ-фаз, сложных тройных нитридов. Сложная и многообразная картина горения, наблюдаемая в этой системе, обусловлена одновременным протеканием нескольких параллельных реакций, плавлением реагентов и промежуточных фаз в волне горения, изменением пористости и проницаемости среды, соответственно, изменением течения газового реагента и степени азотирования.

Ранее в работах [1-3] исследовалось горение составов на основе порошков Ti, Al, TiAl и TiN в диапазоне давления азота от 0,1 до 5 МПа в условиях естественной фильтрации газа, а также исследовалось влияние термовакuumной обработки (ТВО) исходной смеси твердофазных реагентов на закономерности горения. В зависимости от начальных условий (состав шихты, давление газа, ТВО) наблюдалась смена различных режимов горения (поверхностный, послойный, спиновый, многоточечный), двух и трёх стадийное распространение фронта горения. Продукты реакции в общем случае получались многофазными, состоящими из нитридов титана и алюминия, интерметаллидов и тройных соединений (МАХ-фаз, сложных нитридов). Попытки получить как однофазный промежуточный продукт азотирования  $Ti_2AlN$ , так и богатый азотом композит TiN-AlN не увенчались успехом. Это связано с одной стороны с тем, что термодинамически выгодно азотирование до высших нитридов, а с другой стороны в процессе горения тепла выделяется столько, что образующаяся в результате плавления вещества жидкая фаза снижает проницаемость среды и блокирует доступ азота в зону реакции, фиксируя систему во всём многообразии промежуточных состояний.

Экспериментальное исследование режимов фильтрационного горения в спутном потоке азота проводилось в работах [4 - 6] на примере системы титан - углерод. При этом было установлено, что вынужденный поток газа является мощным управляющим фактором и способен влиять как на режим распространения волны горения, так и на фазовый состав продуктов реакции.

Целью данной работы было исследование процесса фильтрационного горения в системе титан – алюминий - азот в проточном реакторе при варьировании состава исходной смеси твердофазных реагентов, состава газовой смеси азот – аргон, а также величины расхода газового потока и направления его течения (спутного или встречного) по отношению к направлению распространения фронта горения. При этом в исследовании можно выделить три следующих этапа:

1. Проектирование, изготовление и монтаж экспериментального стенда. Отработка на нем экспериментальной методики на примере исследования спутного режима горения смесей Ti+TiN в чистом азоте, и одновременно наработка нитрида титана, необходимого для последующих экспериментов в качестве одного из компонентов исходных смесей твердофазных реагентов.
2. Исследование спутного и встречного режимов горения смесей Ti+Al+TiN как в чистом азоте, так и в смеси с аргонном с целью изучения возможности получения МАХ-фаз.
3. Экспериментальное обнаружение и исследование гидродинамической неустойчивости плоского фронта фильтрационного горения смесей Ti+Al+TiN, в результате которой возникают режимы горения с образованием «фингера» [7].

Для проведения экспериментальных исследований был изготовлен и собран специальный стенд, который включал в себя:

- вертикально расположенный трубчатый стальной реактор с рубашкой охлаждения, оборудованный пятью термопарными вводами, диаметр реакционной камеры составляет 44 мм, высота – 290 мм;
- систему подачи газа в реактор от баллона через газовый редуктор;
- систему отвода газа из реактора через фильтр-охладитель в вакуумный насос 2НВР-5ДМ;
- расходомер Bronkhorst EL-Flow на входе и датчики давления MC2000 на входе и выходе из реактора;

- компьютерную систему сбора и регистрации данных с термопар и датчиков на базе АЦП QMLab и IBM PC.

Исходными реагентами были: порошок титана ПТС, порошок алюминия АСД-1, порошок нитрида титана, наработанный в предварительных экспериментах при сжигании смесей  $Ti+xTiN$  в потоке азота (ОСЧ 99,995 масс.%). Смешивание порошков реагентов было в цилиндрической ёмкости на валках без измельчения. Подача газа в реактор осуществлялась через верхний затвор, отвод – через нижний. Для организации спутного режима поджиг происходил сверху порошковой засыпки, а для встречного – в нижней части.

При спутном режиме горения смеси  $Ti+xTiN$  (где  $x$  от 50 до 70 масс.%) в потоке чистого азота наблюдается плоский фронт горения, скорость горения составляла от 1,2 до 2,6 мм/с и увеличивалась линейно с увеличением расхода газа с 20 до 25,5 л/мин и уменьшением степени разбавления  $x$  с 70 до 50 масс.%. Получившийся спек продукта можно разделить на две части: пристеночный многофазный слой содержал фазы  $TiN$ ,  $Ti$  и  $TiN_{0,3}$ , а в центральной части спека присутствует только одна фаза –  $TiN$ . Количество пристеночного многофазного слоя продукта пропорционально уменьшалось от 27 до 5,2 масс.% с увеличением расхода азота и уменьшением степени разбавления. Очищенный от внешнего слоя спек довольно легко измельчается в ступке до порошка с размерами частиц, близкими к размеру частиц исходных порошков - реагентов. Содержание азота в однофазном продукте достигало 21,5 масс.% (стехиометрическое значение для  $TiN$  составляет 22 масс.%). Полученный в ходе данного этапа работы порошок нитрида титана использовался далее для приготовления смесей  $Ti+Al+TiN$ .

Продукты горения смесей  $Ti+Al+TiN$  в спутном потоке чистого азота (таблица 1) представляют собой преимущественно высшие нитриды, образование тройных фаз незначительно.

Таблица 1

Состав шихты	Начальный расход газа, л/мин	Вид продукта	Общий привес от массы шихты, %	Фазовый состав продукта		$U_{гор. сред.}$ , мм/с	$T_{гор. макс.}$ , °С	Усадка спека по высоте, %
				Основные фазы	Вторичные фазы			
$2Ti+Al+2TiN$	15,15	пористый спек: пристеночный серый слой + центральная жёлтая часть	13,08	$TiN$	$AlN$	1,99	2256	0,76
$1,5Ti+Al+0,5TiN$	20	Оплавленная крупнопористая губка	14,32	$TiN$	$Ti_2AlN$ , $Ti_4AlN_3$ , $AlN$	-	-	7,66

Для увеличения в продуктах доли тройных фаз было изменено направление продува газа на встречный режим, а также чистый азот заменён на смесь азот + аргон. В этом случае скорость горения увеличивается, а температура падает, по сравнению со спутным режимом горения для тех же составов шихты. При этом происходит существенная усадка продукта – примерно в 2 раза по отношению к исходной высоте засыпки. Фазовый состав меняется в сторону образования преимущественно тройных фаз (таблица 2). Спек получается трудно измельчаемым в виде серой мелкопористой губки, на срезе имеющей металлический блеск.

Таблица 2

Состав шихты	Начальный расход газа, л/мин	Состав газа, об. %		Общий привес от массы шихты, %	Фазовый состав продукта		$U_{гор. \text{ сред.}}$ , мм/с	$T_{гор. \text{ макс.}}$ , °C	Усадка спека по высоте, %
		N <sub>2</sub>	Ar		Основные фазы	Вторичные фазы			
2Ti+Al	11,68	50	50	5,39	Ti <sub>3</sub> AlN, Ti <sub>3</sub> Al	Ti <sub>2</sub> AlN	2,36	1536	49,8
2Ti+Al	11,35	63	37	5,33	Ti <sub>3</sub> AlN, Ti <sub>3</sub> Al, Ti <sub>2</sub> AlN	TiN	3,77	1382	57,8
1,5Ti+Al+0,5TiN	11,8	50	50	5,09	Ti <sub>2</sub> AlN	TiAl, TiN, Ti <sub>3</sub> Al	2,08	1580	41,5
1,5Ti+Al+0,5TiN	11,35	63	37	5,36	Ti <sub>2</sub> AlN	TiAl, TiN, Ti <sub>3</sub> Al	2,31	1484	51,1

При спутном режиме горения смесей Ti+Al+TiN в потоке смеси газов азота и аргона экспериментально была обнаружена гидродинамическая неустойчивость распространения плоского фронта фильтрационного горения, ранее предсказанная теоретически [7]. В результате неустойчивости плоского фронта возникают режимы горения с образованием «фингера», когда внутри пористого вещества в форме сплошного цилиндра образуется сквозной канал (см. рис.1). Результаты экспериментов и условия, при которых наблюдались режимы горения с образованием фингера, приведены в таблице 3. Скорость продвижения фингера после зарождения составляет до 1мм/с. Далее на половине пройденного пути он ускоряется до ~2 мм/с и в конце процесса до ~3 мм/с. Соответственно, расход газа через реактор пропорционально

увеличивается по мере продвижения фингера и в конце процесса превышает начальную величину примерно в три раза.

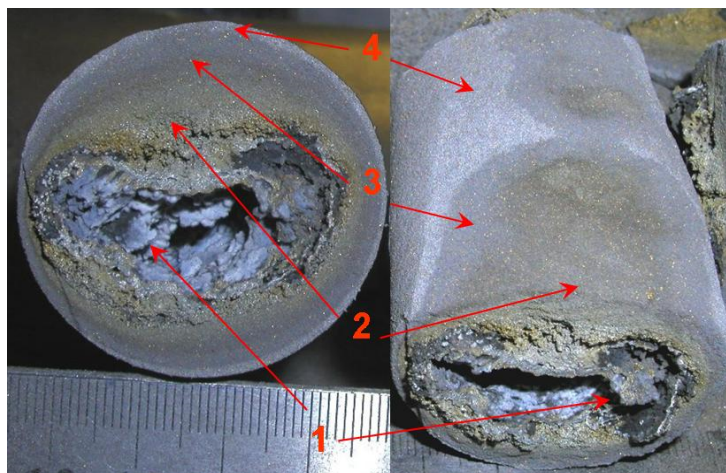


Рис. 1. Вид поперечного сечения образца, сгоревшего с образованием «фингера».

Для всех случаев образования фингера получающийся спек является существенно неоднородным по фазовому составу в поперечном сечении (см рис. 1): оплавленный слой, выстилающий поверхность фингера (1) состоит преимущественно из  $TiN$  и  $Ti_2AlN$ , в меньшей мере  $TiAl_3$  и  $AlN$ . Далее идёт второй, золотисто-серый, пористый слой (2), состоящий преимущественно из  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  и  $TiN$ . Третий, тёмно-серый, пористый слой (3) состоит из  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Al$  и непрореагировавших  $Ti$ ,  $Al$  и исходного  $TiN$ . В четвёртом, светло-сером тонком слое (4), у стенки реактора, в основном фазы исходных  $TiN$ ,  $Ti$  и  $Al$  и в меньшей мере интерметаллиды  $TiAl_3$  и  $Ti_3Al$ .

Таблица 3

Состав шихты	Состав газа, об.%		Начальный расход газа, л/мин	Вид продукта	Общий привес от массы шихты, %	Фазовый состав продукта	
	$N_2$	$Ar$				Основные фазы	Вторичные фазы
$Ti + Al$	100	0	10,14	оплавленный спек	5,11	$TiAl$ , $Ti_2AlN$	$TiN$
$Ti + Al$	98,5	1,5	10,07	оплавленный спек	4,42	$TiAl$ , $Ti_2AlN$	
$Ti + Al$	63	37	11,3	спек с образованием фингера	4,07	многослойный: $TiN$ , $Ti_2AlN$ , $TiAl_3$ , $AlN$ , $Ti_3Al$ , $TiAl_3$ , $Ti$ , $Al$ ;	
$Ti + Al$	34	66	12,3	не горит	-		
$1,5Ti+Al+0,5TiN$	50	50	11,6	спек с образованием фингера	4,91	многослойный: $TiN$ , $Ti_2AlN$ , $TiAl_3$ , $AlN$ , $Ti_3Al$ , $TiAl_3$ , $Ti$ , $Al$ ;	
$1,5Ti+Al+0,5TiN$	50	50	5,8	не горит	-		

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Изготовлен и введен в эксплуатацию экспериментальный стенд на базе проточного реактора, оснащенного датчиками температуры, давления, расхода газа, компьютерной системой сбора и регистрации показаний датчиков и позволяющий проводить исследования режимов фильтрационного горения как в спутном, так и во встречном потоке газовых смесей различного состава.
2. При горении смесей  $Ti+Al+TiN$  в спутном потоке чистого азота образуются преимущественно высшие нитриды, образование тройных фаз незначительно.
3. Образование тройных соединений – МАХ-фазы ( $Ti_2AlN$ ) и сложного нитрида ( $Ti_3AlN$ ) наблюдалось при горении смесей  $Ti+Al+TiN$  во встречном потоке газовой смеси азота с аргоном.
4. Впервые при горении СВС-систем твердое-газ в вынужденном потоке газового реагента была экспериментально обнаружена гидродинамическая неустойчивость распространения плоского фронта фильтрационного горения, ранее предсказанная теоретически. Развитие неустойчивости приводит к возникновению режимов горения с образованием фингера, когда внутри пористого вещества образуется сквозной канал. Образование фингера наблюдалось только для спутного режима горения смесей  $Ti+Al+TiN$  в потоке смеси газов азота и аргона.

## Литература

- [1] А.А. Кондаков, А.В. Линде, И.А. Студеникин, В.В. Грачёв, Девятая Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, ИСМАН, 23-25 ноября 2011 г., с. 101-103.
- [2] А.А. Кондаков, В.В. Грачёв, Десятая Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, ИСМАН, 21-23 ноября 2012 г., с. 167-169.
- [3] А.А. Кондаков, В.В. Грачёв, Материалы третьей конференция по фильтрационному горению, Черноголовка, 18-21 июня 2013 г., с. 35-38.
- [4] Б.С. Сеплярский, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр, ФГВ, 6, (2008) 44-51.
- [5] Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, А.Г. Тарасов, ФГВ, 3, (2011) 52-59.
- [6] Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, И.Д. Ковалёв, ФГВ, 3, (2014) 61-67.
- [7] А.П. Алдушин, Т.П. Ивлева, ФГВ, 1, (2015) 125-134.