

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

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 | | $U_{гор. сред.}$, мм/с | $T_{гор. макс.}$, °C | Усадка спека по высоте, % |
|-----------------|------------------------------|--------------------|----|--------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|
| | | N ₂ | Ar | | Основные фазы | Вторичные фазы | | | |
| 2Ti+Al | 11,68 | 50 | 50 | 5,39 | Ti ₃ AlN, Ti ₃ Al | Ti ₂ AlN | 2,36 | 1536 | 49,8 |
| 2Ti+Al | 11,35 | 63 | 37 | 5,33 | Ti ₃ AlN, Ti ₃ Al, Ti ₂ AlN | TiN | 3,77 | 1382 | 57,8 |
| 1,5Ti+Al+0,5TiN | 11,8 | 50 | 50 | 5,09 | Ti ₂ AlN | TiAl, TiN, Ti ₃ Al | 2,08 | 1580 | 41,5 |
| 1,5Ti+Al+0,5TiN | 11,35 | 63 | 37 | 5,36 | Ti ₂ AlN | TiAl, TiN, Ti ₃ 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.

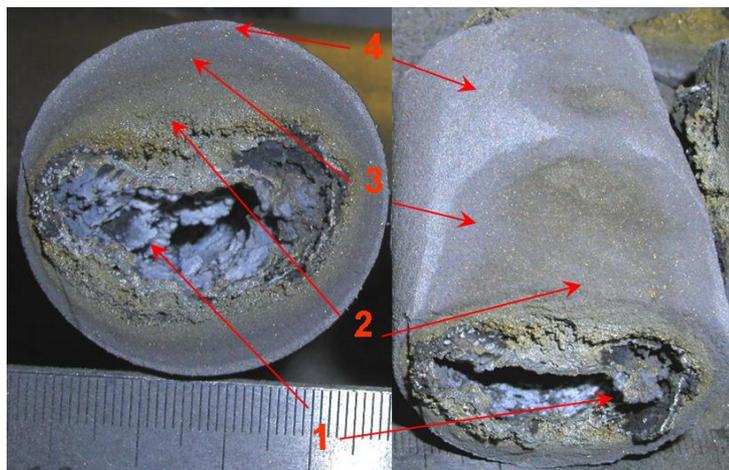


Рис. 1. Вид поперечного сечения образца, сгоревшего с образованием «фингера».

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 Ti₂AlN, в меньшей мере TiAl₃ и AlN. Далее идёт второй, золотисто-серый, пористый слой (2), состоящий преимущественно из TiAl и Ti₃Al и TiN. Третий, тёмно-серый, пористый слой (3) состоит из TiAl₃, Ti₃Al 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 TiAl₃ и Ti₃Al.

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 ₂ AlN | TiN |
| Ti + Al | 98,5 | 1,5 | 10,07 | оплавленный спек | 4,42 | TiAl, Ti ₂ AlN | |
| Ti + Al | 63 | 37 | 11,3 | спек с образованием фингера | 4,07 | многослойный: TiN, Ti ₂ AlN, TiAl ₃ , AlN, Ti ₃ Al, 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 ₂ AlN, TiAl ₃ , AlN, Ti ₃ Al, 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, Черногловка, 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, Черногловка, ИСМАН, 21-23 ноября 2012 г., с. 167-169.
- [3] А.А. Кондаков, В.В. Грачёв, Материалы третьей конференция по фильтрационному горению, Черногловка, 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.