

**ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ  
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

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»

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Б.С. Сеплярский

Черноголовка – 2014

## Содержание

Введение	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Введение	6
1.2 Фильтрационное горение	8
1.3 Безгазовое горение, модель твердопламенного горения (ТПГ)	12
1.4 Конвективно-кондуктивная модель горения	20
1.5 Горение гранулированных систем	31
Глава 2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	
2.1 Исходные реагенты	40
2.2 Гранулирование	40
2.3 Измерение плотности гранул	45
2.4 Описание экспериментальной установки	49
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ВЛАГИ, ПРОДУВА ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ И ГРАНУЛЯЦИИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА СМЕСЕЙ $Ti+0.5C$	
3.1 Обоснование экспериментов	59

3.2 Влияние влажности на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза для порошковой смеси Ti+0.5C	66
3.3 Влияние влажности на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза для гранулированной смеси Ti+0.5C	75
3.4 Исследование влияния различных марок сажи на скорость горения порошковой и гранулированной смесей Ti+0.5C	81
3.5 Выводы по главе 3	83
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАНУЛИРОВАНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ, МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ТЕПЛА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА СМЕСИ Ti+0.5C В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА	
4.1 Обоснование экспериментов	85
4.2 Исследование влияния добавки поливинилбутираля и смешения в жидкой фазе на скорость горения	87
4.3 Исследование влияния конвективного теплообмена	90
4.4 Исследование влияния лучистого теплообмена на закономерности распространения волны горения	102
4.5 Анализ продуктов синтеза.	105
4.6 Выводы по главе 4	109
Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА	

## ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti+TiC В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА

5.1 Обоснование экспериментов	111
5.2 Исследование закономерностей горения порошковой и гранулированной смесей TiC+Ti из мелкого карбида титана.	115
5.3 Исследование закономерностей горения порошковой и гранулированной смесей TiC+Ti из крупного TiC.	120
5.4 Анализ продуктов синтеза.	124
5.6 Выводы по главе 5	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	133

## Введение

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), открытый в 1967г. академиком А. Г. Мержановым, В. М. Шкиро и И.П.Боровинской [1 – 6] является эффективным способом получения различных тугоплавких соединений, таких как бориды, карбиды и др. В СВС тепло, необходимое для получения конечного продукта, выделяется при взаимодействии 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 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.

# ГЛАВА 1

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Введение.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), был открыт в 1967г. А. Г. Мержановым, В. М. Шкиро и И.П.Боровинской [1 – 6]. Они обнаружили, что химическое превращение между порошками металлов и неметаллов (Ti+C, Ti+W и др.) возможно осуществить в режиме горения. До этого синтез тугоплавких соединений таких как карбиды, бориды, силициды и др. осуществлялся преимущественно в специальных печах при температурах порядка 1000-2000°C, которую необходимо было поддерживать за счет внешнего нагрева. Таким образом, СВС является эффективным способом получения различных карбидов, боридов, силицидов таких металлов как Ti, Zr и др. Эти соединения тугоплавки, обладают высокой твердостью, химической и коррозионной стойкостью.

СВС относится к классу процессов, осуществляющихся за счет внутренних энергетических ресурсов, обусловленных протеканием экзотермической реакции между реагирующими веществами. При этом протекание экзотермической реакции (реакции горения), локализовано в слое, а выделяющееся тепло передается от слоя к слою путем теплопередачи, что и обеспечивает распространение волны горения.

Различают несколько основных механизмов горения порошковых смесей в зависимости от роли газовой фазы, каждый из которых имеет свои индивидуальные особенности.

- *Фильтрационное горение.* Осуществляется в системах типа «металл-газ» («твердое-газ»). Закономерности горения и состав конечных продуктов сильно зависит от характеристик газовой фазы, таких как давление, химический состав. Также важен способ подачи газа – самопроизвольная или вынужденная (продув) фильтрация. В зависимости от взаимного направления фронта горения и фильтрующегося потока различают горение в спутном (направление фронта горения совпадает с направлением потока газа) и встречном (направление фронта горения противоположно направлению потока газа) потоке.

- *"Безгазовое" горение.* Осуществляется в системах типа "твердое-твердое". Название взято в кавычки ввиду его относительной условности – как правило, в исходных реагентах содержится различное количество примесных газов, которые в процессе горения из-за высокой температуры реакции начинают выделяться и, таким образом, могут оказывать влияние на процесс горения. При использовании достаточно чистых компонентов шихты (желательно прошедших термовакuumную обработку (ТВО)) примесное газовыделение мало.

- *Гибридное горение.* Осуществляется, когда в одной системе одновременно реализуются оба описанных ранее механизма, т.е.

присутствует как реакция "твердое-твердое", так и "твердое-газ". Реализуется для синтеза сложных тройных систем, например, карбонитридов металлов, получение которых другими способами протекает в несколько технологических стадий (например, получение по отдельности порошков карбида и нитрида, а затем их спекание в специальных печах).

## **1.2 Фильтрационное горение**

Распространение реакции в гибридных системах «твердое-газ» отличается от горения смесевых порошковых сред. Здесь нет влияния взаимного контакта исходных твердых компонентов между собой на скорость и температуру горения, как в «безгазовых» системах, но существует зависимость скорости и температуры горения от давления газа и фильтрационных характеристик среды. Главное отличие от «безгазовых» систем состоит в том, что компоненты заранее не перемешаны и газ подводится в систему «из вне».

Распространение волны горения при недостаточно высоких давлениях может происходить за счет фильтрации газа из окружающей среды к фронту горения по порам вещества. Фильтрация может возникать благодаря разности давлений между зоной горения, в которой газ поглощается, и окружающей средой (самопроизвольная фильтрация) или за счет специально созданного потока газа через образец (вынужденная фильтрация).

Для образцов с открытой боковой поверхностью в зависимости от условий синтеза может наблюдаться послойное и поверхностное горение. Поверхностный режим наблюдается в системах, где фильтрующийся активный газ успевает потребляться в поверхностных слоях образца, поэтому в центре остается не прореагировавшее вещество. Фильтрационные затруднения могут быть вызваны разными причинами – низкое давление газа, малое значение пористости образца, плавление реагентов или продуктов реакции. Все это приводит к возникновению вогнутого фронта горения с некоторой высотой искривления и к неполному догоранию твердого реагента внутри образца. В случае если обеспечивается достаточная скорость фильтрации газа, то имеет место послойное сгорание. Стоит отметить, что реализовать послойный режим горения сложно. Это связано с тем, что из-за использования достаточно мелких ( $\approx 50$  мкм) частиц твердого реагента коэффициент газопроницаемости системы мал, а скорости взаимодействия твердого компонента с газом в таких системах достаточно велики. К тому же температура в зоне реакции нередко превышает температуру плавления твердофазного компонента, и образующийся расплав еще более ухудшает фильтрационные характеристики образца [7, 8].

Большое количество работ выполнено по изучению одномерных режимов фильтрационного горения – фильтрующийся газ поступает через торцы образца, в то время как его стенки газонепроницаемы [9, 10]. Как оказалось, в случае вынужденной фильтрации сильное влияние на

закономерности горения оказывает направление потока газа относительно движения фронта реакции.

*Встречная фильтрация.* В этом режиме газообразный компонент фильтруется сквозь исходное вещество навстречу фронту горения. Главные особенности такого режима – пониженные температуры горения вследствие охлаждения зоны реакции фильтрующимся сквозь относительно холодную исходную шихту потоком газа; возможный срыв горения при увеличении потока газа как при наличии, так и при отсутствии теплопотерь в окружающую среду; трудность реализации режимов полного выгорания: твердый реагент не успевает весь прореагировать в зоне реакции ввиду недостаточного потока окислителя (газа) и/или высокой скорости распространения фронта. Такая схема организации процесса может представлять интерес для синтеза нестехиометрических соединений. Регулируя параметры потока можно получать продукт заданного состава [11].

При *спутной фильтрации* фронта горения и газовый поток движутся в одном направлении (газ фильтруется через продукты горения). Для такой системы характерен «сверхадиабатический эффект», названный эффектом Алдушина-Сеплярского [12]. Он заключается в достижении в зоне реакции сверхадиабатических температур за счет перераспределения тепла в продуктах сгорания фильтрующимся через них потоком газа. Другими словами, газ отбирает тепло от горячих продуктов горения и отдает его в

зоне прогрева, повышая температуру горения. Получается, что выделяющееся при реакции тепло локализуется лишь в некоторой части сгоревшего слоя, примыкающей к фронту горения, тогда как остальная часть продуктов остается холодной. За счет этого эффекта возможна закалка продуктов реакции, а также протекание в режиме горения слабоэкзотермических реакций.

В работе [12] показано, что при концентрации окислителя меньшей критической в потоке газа, фильтрующегося через продукты, возможен режим, когда скорость переноса тепла газовым потоком превышает скорость распространения зоны реакции – так называемая инверсная волна горения. Суть этого явления в том, что структура волны горения меняется на обратную – перед зоной реакции возникает расширяющийся слой прогретого до  $T_r > T_0$  (где  $T_r$  и  $T_0$  температуры горения и начальная температура вещества) вещества, а за фронтом остаются относительно холодные продукты реакции. Окислитель, содержащийся в газовом потоке, полностью потребляется в зоне реакции, поэтому, несмотря на достаточно высокую температуру, скорость реакции перед фронтом равна нулю. А охлаждение тыльной стороны реакционной зоны потоком газа может закалить продукты с неполным превращением, поэтому глубина превращения при инверсной волне горения может быть меньше единицы.

### 1.3 Безгазовое горение, модель твердопламенного горения (ТПГ).

Часто «безгазовое» горение называют «твердым пламенем», т.к. исходными компонентами и продуктами реакции являются твердые вещества.

Пример «твердого пламени»: образец, спрессованный из порошков металла и неметалла, с одного из торцов поджигают тепловым импульсом (см. рисунок 1.1). В результате запускается экзотермическая реакция взаимодействия исходных компонентов и формируется зона реакции, распространяющаяся по образцу с определенной скоростью (см. рисунок 1.1). Благодаря высокой скорости горения весь процесс синтеза занимает несколько секунд.

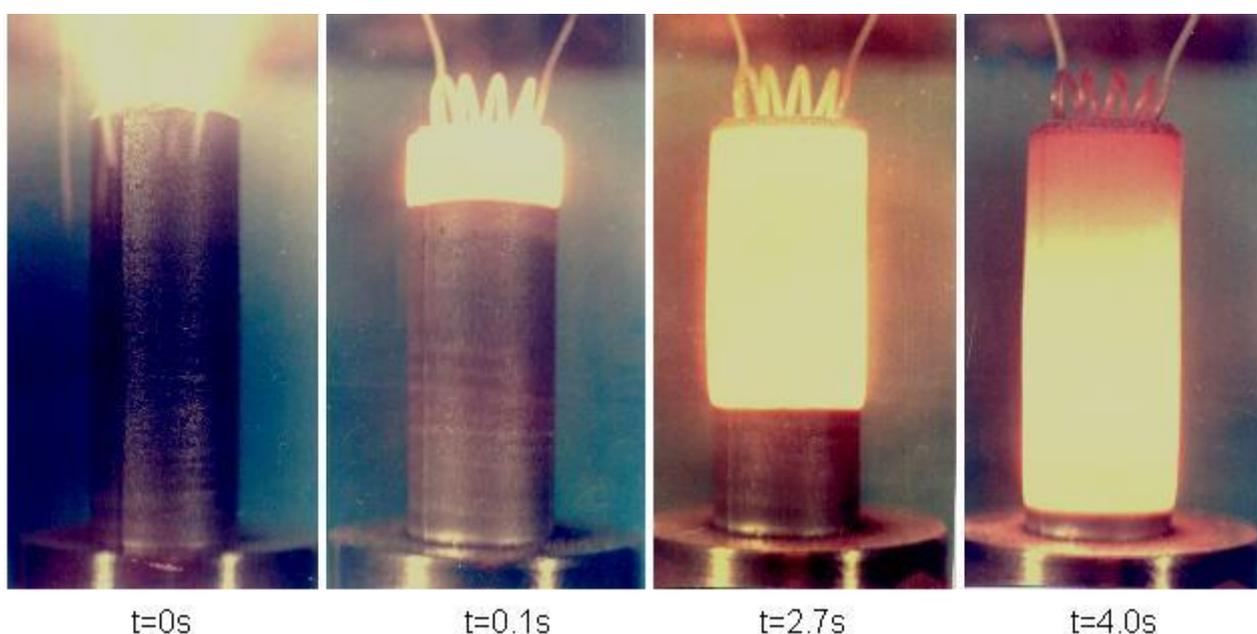


Рисунок 1.1. Кадры ТПГ в системе Ta+2В.

Твердые вещества реагируют друг с другом в месте контакта с образованием продуктов, дальнейшее взаимодействие происходит за счет диффузии реагентов через растущий слой продуктов. Тот факт, что относительно медленные и убывающие со временем процессы твердофазной диффузии с образованием твердых продуктов могут проходить в таком быстром режиме как горение вызвало большой интерес к проблеме изучения закономерностей ТПГ.

С математической точки зрения процессы горения описываются системой уравнений тепло - и массопереноса, в которые входят нелинейные источники тепла. Мощность источника тепловыделения экспоненциально зависит от температуры. Решение такой задачи дает пространственно-временное распределение температуры, концентрации исходных реагентов и конечных продуктов. Однако решить такую задачу в общем виде очень сложно. Поэтому теоретическое исследование опирается на упрощение математического описания процесса горения гетерогенных конденсированных систем.

В значительной мере преодолеть отмеченные трудности, а также сделать выводы об особенностях распространения зоны горения в гетерогенных конденсированных средах позволяет рассмотрение процесса стационарного горения модельной системы, состоящей из упорядоченных слоев реагирующих компонентов [13]. В качестве схемы взаимодействия реагентов принята модель реакционной диффузии: при взаимном контакте

исходных компонентов образуется продукт, скорость тепловыделения определяется скоростью транспорта реагентов через слой продукта. Выводы, сделанные из рассмотрения модельной слоевой системы, переносятся на случай горения реальных сред, состоящих из частиц. Предполагается большая ширина, как зоны прогрева, так и зоны реакции по сравнению с размерами отдельных частиц, из которых состоит исходная смесь. Это предположение позволяет использовать для математического описания процесса горения уравнения механики сплошных сред. Распределение температуры по одной частице практически отсутствует из-за того, что диффузионные процессы в конденсированной фазе протекают значительно медленнее, чем тепловые. На основании этих приближений было показано, что распространение стационарной волны горения в гетерогенных конденсированных средах описывается той же системой уравнений химической кинетики и теплового баланса, что и для горения в гомогенных средах [14]. В системе координат, связанной с движущимся фронтом горения система уравнений, описывающая распространение волны горения имеет следующий вид:

$$\frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) - cU \frac{dT}{dx} + Q\Phi(T, \eta) = 0 \quad (1.1)$$

$$U \frac{d\eta}{dx} = \Phi(T, \eta) = k_0 \phi(\eta) \exp(-E / RT) \quad (1.2)$$

$$x \rightarrow -\infty : T = T_0, \eta = 0 ; x \rightarrow +\infty : T = T_b, \eta = 1$$

где  $x$  – координата;  $\lambda$  – теплопроводность;  $T$  – температура;  $c$  – удельная теплоемкость;  $U$  – скорость горения;  $Q$  – тепловой эффект химической реакции;  $\Phi(T, \eta)$  – скорость химической реакции;  $\eta$  – глубина превращения;  $k_0$  – константа скорости химической реакции;  $\varphi(\eta)$  – кинетическая функция;  $E$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная;  $T_0$  – начальная температура;  $T_b$  – температура горения.

Скорость химической реакции  $\Phi(T, \eta)$  зависит не только от температуры, но и от глубины превращения реагирующих веществ. Связь между глубиной превращения и температурой  $T$  в каждой точке волны горения в общем случае неизвестна и не может быть определена без решения полной системы уравнений. Для упрощения решения системы уравнений (1.1) – (1.2) было применено приближение, основанное на представлении об узости зоны реакции в волне горения [15] (его еще называют приближением Зельдовича – Франк-Каменецкого). Оно заключается в том, что ввиду экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры в волне горения можно пренебречь скоростью тепловыделения за пределами некой узкой зоны вблизи температуры горения  $T_b$ . Эту зону с наибольшей скоростью реакции называют зоной реакции, остальную, – большую – часть волны горения, расположенную в области более низких температур, где можно пренебречь тепловыделением за счет химической реакции, называют зоной прогрева.

Величина  $\frac{\alpha}{u}$ , имеющая размерность длины, где  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности,  $u$  – скорость горения, называется шириной зоны прогрева и показывает, на какой длине температура изменится в  $e$  раз.

Используя данный приближенный метод расчета было получено следующее выражение для скорости горения:

$$U^2 \approx \frac{2Q}{c^2(T_b - T_0)^2} \int_{T_0}^{T_b} \lambda \Phi(T, \eta) dT \quad (1.3)$$

Тот факт, что максимальная температура горения зависит только от исходного и конечного состояния реагирующей системы, позволяет определить ее, не прибегая к решению сложной системы уравнений. Адиабатическую температуру горения можно рассчитать на основе термодинамических данных [16, 17]. Методика расчета основана на том, что в изолированной системе энтальпия конечных продуктов при температуре горения равна энтальпии исходной смеси при начальной температуре. Выделившееся в ходе реакции тепло расходуется на нагрев от начальной температуры образца до максимальной температуры горения.

Однако, проведенные в последующие годы эксперименты с использованием скоростной видеокамеры и применением тонких термопар показали, что размеры зоны реакции и зоны прогрева примерно равны диаметру одной частицы крупнодисперсного компонента [18, 19]. Поэтому предположение о тепловой квазигомогенности порошковой смеси оказалось некорректным для большинства экспериментально исследованных СВС-

систем. Попыткой решить эту проблему была микрогетерогенная теория [20, 21]. В рамках этой теории порошковую смесь представляют в виде совокупности одинаковых реакционных ячеек, каждая из которых содержит горючее и окислитель в тех же пропорциях, что и в исходной смеси, температура и другие параметры внутри ячейки одинаковы, а процесс горения распространяется за счет теплообмена между ячейками.

Однако, все описанные выше модели не учитывали в явном виде возможность плавления исходных реагентов – считалось, что при взаимодействии исходных реагентов образуется сразу продукт синтеза, температура плавления которого выше температуры горения смеси. Но при этом температура плавления одного или нескольких реагентов зачастую была значительно ниже температуры горения, что позволяет предполагать наличие расплава в волне горения.

Некоторые особенности процесса СВС при наличии жидкой фазы в волне горения объяснялись капиллярным растеканием расплава [22, 23]. Отмечалось, что капиллярное растекание может приводить к многократному увеличению поверхности контакта между реагентами, что приводит к гомогенизации смеси и значительному увеличению скорости реакции. Другой причиной увеличения скорости реакции является более высокое значение коэффициента жидкофазной диффузии. Такие процессы получили особое название - «горение с промежуточным расплавленным слоем» [24], потому как расчетные температуры горения многих систем, например, одной

из наиболее изученных  $Ti+C$ , превышали температуру плавления хотя бы одного из компонентов. В [24] были выделены следующие классы таких систем:

- плавится только один реагент
- плавятся все исходные реагенты
- имеет место плавление только в точке контакта реагентов за счет образования промежуточных эвтектик
- плавится только инертная добавка

Значительную роль в изучении горения систем, где один или несколько компонентов плавятся, сыграло открытие явления капиллярного растекания в системе  $Ti+C$  [22]. Он заключается в том, что в волне горения частицы титана плавятся и за счет смачивания и капиллярных сил растекаются по поверхности углерода. Для проверки эффекта был поставлен следующий модельный эксперимент: в смесь  $Ti+C$  помещались цилиндрики из литого титана разных диаметров. После горения на их месте были обнаружены полости схожих форм и размеров. В работах [25, 26] на основе данных по закалке фронта горения в массивном медном блоке было установлено, что в зависимости от размеров частиц углерода возможны различные режимы растекания титана. В случае крупных частиц (графит) процесс происходит в режиме поверхностного растекания и одновременно сопровождается образованием мелких частиц карбида на поверхности частиц графита, в случае мелких (сажа) – в режиме пропитки [25, 26].

Благодаря капиллярному растеканию в волне горения происходит самопроизвольная гомогенизация смеси, в результате которой масштаб гетерогенности уменьшается с размеров частиц металла (~10-100 мкм) до размеров частиц неметалла (~1 мкм) и сильно увеличивается площадь контакта между реагентами. Это приводит к увеличению скорости тепловыделения во фронте и возрастанию скорости его распространения. Этим могут быть объяснены высокие скорости горения «безгазовых» составов, таких как смеси титана, циркония и др. с углеродом, бором и т.д., которые не могли быть объяснены в рамках модели ТПГ.

Однако описанные выше представления не могли в полной мере объяснить некоторые экспериментальные результаты. Например, увеличение скорости горения при уменьшении диаметра образцов [27], хотя из-за роста удельных теплотерь температура горения, и, следовательно, скорость фронта должны в соответствии с формулой (1.3) снижаться. Также оказалось, что термовакuumная обработка исходных реагентов (ТВО) во многих случаях приводит к увеличению скорости горения [28], несмотря на то, что доля примесных газов в реагентах крайне мала и, как правило, не превышает 1% от общей массы смеси, ввиду чего их влияние на температуру горения и скорость горения в соответствии с (1.3) невелико.

Следующим этапом в развитии представлений о процессах горения является конвективно-кондуктивная модель горения Б.С. Сеплярского.

#### **1.4 Конвективно-кондуктивная модель горения.**

Термин «Конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ) гетерогенных конденсированных сред» появился относительно недавно, после того, как в 2000-2004 гг. были опубликованы несколько работ Б.С. Сеплярского с соавторами [29 – 32], посвященных этому новому взгляду на механизм распространения фронта горения в безгазовых системах. Самые первые работы [30, 31], в которых формулируется рассматриваемый подход, посвящены объяснению результатов работы [27]. Эксперименты по сжиганию "безгазовых" систем «титан + сажа» и «титан + сажа + полистирол» проводились с целью выяснить особенности влияния газовой выделенной на горение в условиях близким к тем, что реализуются в реакторах, используемых для получения больших количеств карбидов, боридов и силицидов переходных металлов методом СВС. Схема экспериментов представлена на рисунке 1.2 [27]. Выяснилось, что горение носит нестационарный характер, типичный для конвективного горения. Далее делается вывод, что в рамках существующих представлений о механизмах безгазового горения, основанных на кондуктивной передаче тепла, не удастся объяснить результаты этих экспериментов и, что механизмом переноса тепла, позволяющим обеспечить такие высокие скорости горения, является конвективный перенос тепла слоем расплава во фронте процесса. Причем, ускоренное движение расплава возникает за счет роста перепада давлений примесных газов, выделяющихся в зоне продуктов.

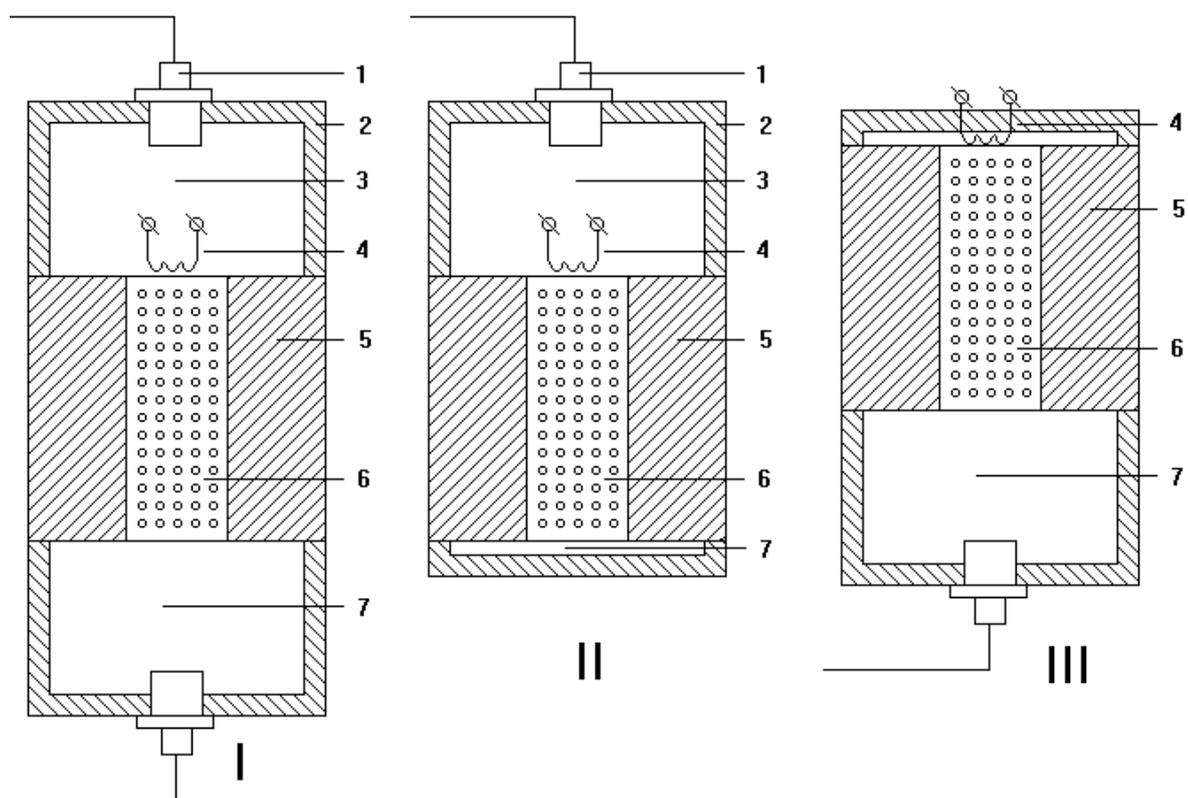


Рисунок 1.2. Схемы проведения экспериментов [27]. 1 – датчик давления, 2 – корпус газоприемной камеры, 3 – газоприемная камера, 4 – поджигающая спираль, 5 – реакционная ячейка, 6 – исходная смесь, вторая газоприемная камера.

Согласно ККМГ процесс распространения волны горения в гетерогенных средах можно представить следующим образом [29] (рисунок 1.3)

Расплав (например, титан), под действием капиллярных сил проникает в часть слоя исходной шихты, занятую мелкодисперсным компонентом (темная область на рисунке 1.3), что приводит к многократному увеличению поверхности контакта титана и сажи.

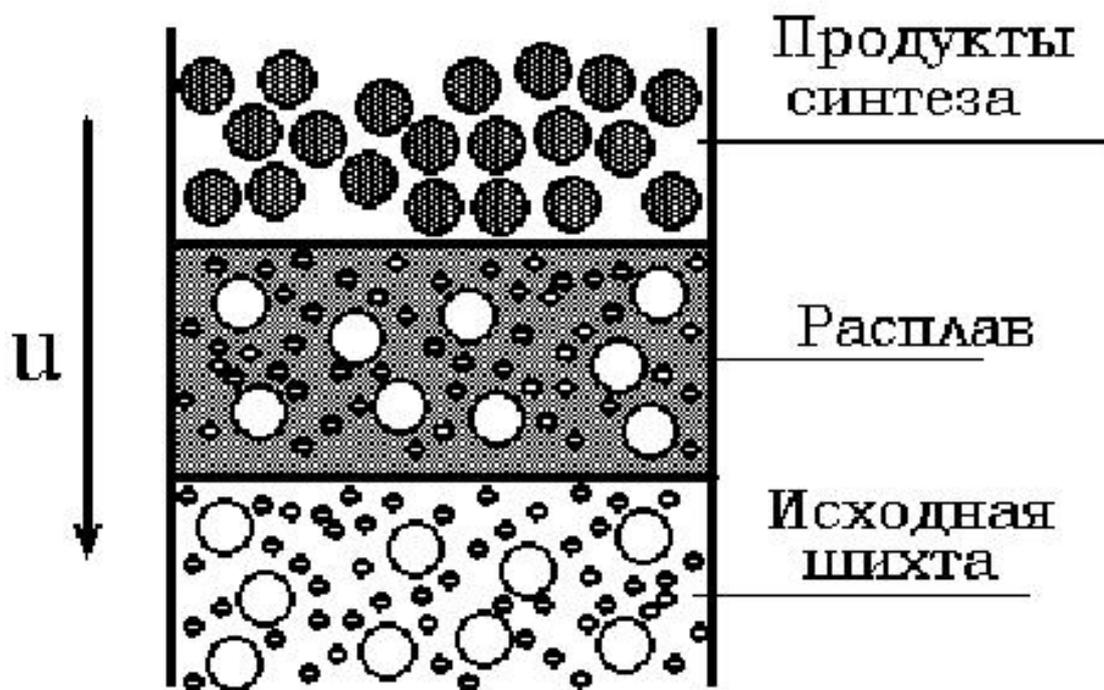


Рисунок 1.3 Усовершенствованная модель ККМГ.

При взаимодействии титана с сажей выделяется большое количество тепла, и образуются конденсированные продукты. Предполагается, что продукты взаимодействия не обладают текучестью при температуре горения. В результате повышения температуры в области проникновения расплава происходит плавление частиц титана, находящихся в этом слое исходной шихты. Под действием капиллярных сил расплав перетекает в следующий слой, где реагирует с находящейся там сажей, и, таким образом, процесс повторяется. В рамках данной модели скорость движения расплава и есть видимая скорость распространения волны горения. Одним из факторов, ответственным за проникновение расплава в исходную шихту являются капиллярное давление, которое можно оценить по формуле [33]:

$$\Delta P_S = K_{f,m} \frac{\sigma}{r} \quad (1.4)$$

где  $K_{f,m}$  – множитель, зависящий от формы частиц мелкодисперсного компонента, их упаковки, пористости и краевого угла;  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения расплава,  $r$  – диаметр пор, который в дальнейшем анализе будем считать равным размеру частиц мелкодисперсного тугоплавкого компонента.

В общем случае перепад давления  $\Delta P = (P_f - P_b)$  в области проникновения расплава в исходную шихту состоит из двух составляющих: капиллярного давления  $\Delta P_S$ , вызванного силами поверхностного натяжения, и разности давления примесных газов перед  $P_{fg}$  и за  $P_{bg}$  слоем расплава. Следовательно,

$$\Delta P = (P_f - P_b) = \Delta P_S - (P_{fg} - P_{bg}) \quad (1.5)$$

Как видно из (1.5) на скорость проникновения расплава в исходную шихту можно влиять как изменением давления газа перед  $P_{fg}$ , так и за слоем расплава  $- P_{bg}$ .

Если  $P_{fg} > P_{bg}$ , то газ мешает проникновению расплава и тем самым замедляет скорость горения. При обратном знаке неравенства  $P_{fg} < P_{bg}$  давление примесных газов способствует проникновению расплава в исходную шихту и тем самым увеличивает скорость горения. Также делается вывод о том, что если перепад давлений примесных газов перед и за слоем расплава  $(P_{fg} - P_{bg})$  становится больше капиллярного давления  $\Delta P_S$  и

проникновение расплава в исходную шихту становится невозможным, то реализуется классический кондуктивный (медленный) режим горения.

В работе [34] основное внимание было уделено случаю, когда  $P_{fg} > P_{bg}$ , что характерно для образцов без оболочки, горящих в бомбе постоянного давления.

В дальнейшем оказалось, что при помощи ККМГ [29] можно интерпретировать и другие экспериментальные факты, накопленные за десятилетия изучения горения безгазовых систем, но плохо объясняемые в рамках классических «кондуктивных» представлений. К таким результатам относятся: факт высокой скорости горения многих СВС-составов; зависимость скорости горения от количества примесных газов, содержащихся в шихте; наличие максимума на зависимости скорости горения от плотности [35, 36]; увеличение скорости горения при уменьшении диаметра небронированных образцов [27], и после термовакuumной обработки (ТВО) [37, 38] и др. Как правило, объяснение этих фактов, в рамках ККМГ, связано с тем, что выделяющиеся в ходе горения таких систем примесные газы заметно влияют на скорость движения расплава и, соответственно, на скорость распространения зоны реакции.

Рассмотрим несколько примеров того, как ККМГ применяется для объяснения различных экспериментальных фактов.

В работе [38] было показано, что при термовакuumной обработке (ТВО) исходных образцов, спрессованных из стехиометрических смесей  $Ti+2B$ ,

$Ti+C$ (сажа),  $Zr+2B$ , происходит увеличение скорости горения более чем в два раза, если для приготовления смесей использовались аморфные компоненты (аморфный бор и сажа). Если для приготовления смеси использовался кристаллический бор, то влияние ТВО на скорость горения оказывалось несущественным. Объяснение полученных результатов, данное в [38], было основано на допущении о том, что основное удлинение образца происходит в зоне прогрева волны горения. Однако, в работах [29, 39] было установлено, что расширение образцов, спрессованных из  $Ti+2B$ ,  $Ti+C$ (сажа),  $5Ti+3Si$  происходит за фронтом горения. С позиций конвективно-кондуктивной модели горения увеличение скорости горения при термовакuumной обработке объясняется следующим образом. Термовакuumная обработка исходных образцов приводит к уменьшению количества адсорбированных газов в исходных реагентах, в результате чего уменьшается давление примесных газов перед фронтом реакции  $P_{fg}$ , что в соответствии с выражением (1.5) способствует более быстрому проникновению расплава металла в холодные слои вещества и увеличению скорости распространения волны горения.

Также с позиций ККМГ объясняются результаты, приведенные в работе [40], где изучалось влияние вида углерода, его структуры и размеров частиц на закономерности горения смеси  $Ti+C$ . Было показано что увеличение удельной поверхности сажи не приводило к росту скорости горения, как должно было следовать из теоретических моделей [41–43]. В то

же время изменение скорости горения коррелировало со способностью сажи адсорбировать масло, которая характеризуется масляным числом  $A$ . С увеличением параметра  $A$  скорость горения падала. Эти результаты не находили объяснения в рамках существующих теорий горения "безгазовых" систем (авторы [40] просто полагали, что увеличение структурности ведет к уменьшению скорости горения). Конвективно-кондуктивный механизм горения "безгазовых" систем позволяет объяснить полученные зависимости скорости горения от масляного числа  $A$ . Если предположить, что с ростом масляного числа  $A$  увеличивается способность саж адсорбировать пары воды и газы, то величина удельного газовыделения, тоже увеличивается. Тогда с увеличением числа  $A$  растет количество газа, выделяющегося в зоне прогрева волны горения, растет давление примесного газа перед слоем расплава  $P_{fg}$ . Увеличение  $P_{fg}$  уменьшает скорость проникновения расплава металла в холодные слои вещества, замедляя тем самым скорость распространения фронта горения.

Аналогично объясняется аномальная зависимость скорости горения от диаметра для небронированных образцов. В [27] на системах Ti+V и Zr-V получили, что максимальное значение скорости горения соответствует минимальной толщине образца (рисунок 1.4). Действительно, с уменьшением толщины образцов увеличивается скорость отвода примесных газов из зоны прогрева, что приводит к уменьшению давления примесного газа перед слоем расплава и увеличению скорости проникновения расплава металла в

холодные слои вещества, и, следовательно, к росту скорости горения. С уменьшением толщины образцов выделяющиеся примесные газы начинают фильтроваться не через торцы образца, а через боковые стенки, т.к. в данном случае длина именно в этом направлении наименьшая длина фильтрации. Аналогичный результат был получен в [44] при исследовании зависимости скорости горения от диаметра для смеси Ti+C: скорость горения возрастала с уменьшением диаметра образца.

По-своему, ККМГ объясняет причины перехода от стационарного к колебательному режиму горения при разбавлении исходной шихты тугоплавкими продуктами. В соответствии с [45] причиной нарушения стационарности распространения горения является увеличение температурной чувствительности скорости горения при уменьшении температуры горения, что приводит к потере устойчивости плоского фронта реакции. Однако, согласно теоретическим моделям [41–43] предсказывается невозможность стационарного режима распространения зоны реакции для многих систем "безгазового" горения (например, для системы Ti-C), что противоречит имеющимся экспериментальным данным [46]. В соответствии, с ККМГ можно предположить, что переход к колебательному режиму горения при разбавлении исходной шихты тугоплавкими продуктами является следствием невозможности реализации быстрого конвективного режима горения и состоит в чередовании медленной кондуктивной и быстрой конвективной стадий распространения зоны реакции.

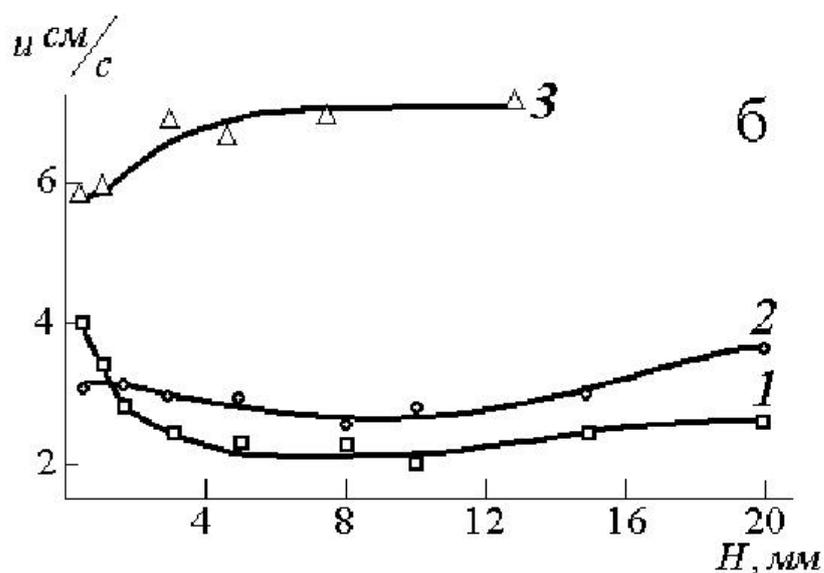
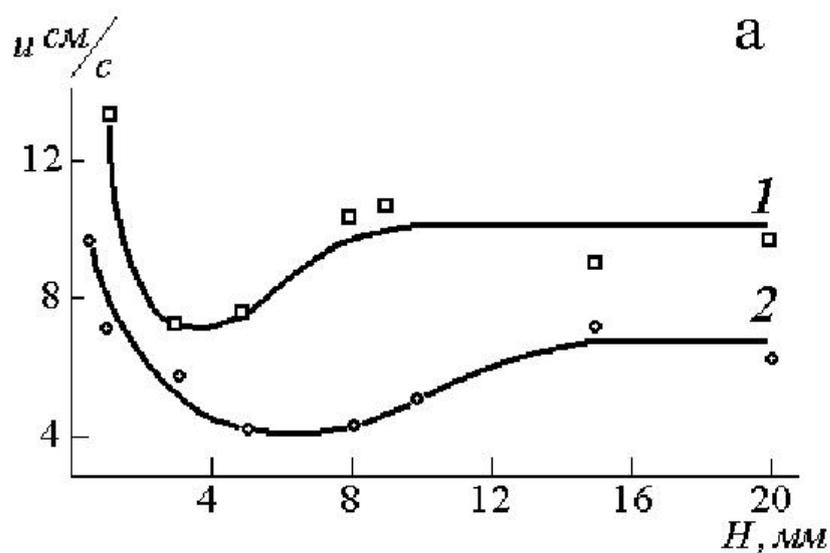


Рисунок 1.4 Зависимости скорости горения от толщины образца для смесей циркония с бором (а) и титана с бором (б) при различных давлениях аргона в бомбе: 1 – 0.1 МПа; 2 – 0.4 МПа; 3 – 0.1 МПа (бор кристаллический).

В более поздних работах [47 – 52] было установлено, что для ряда типичных «безгазовых» систем разных классов: двух систем «металл–неметалл» Ti+C, Ti+Si двух систем «металл–металл» Ni+Al, Zr+Al, и двух

оксидных систем  $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$  распространение волны горения проходит по конвективно-кондуктивному механизму.

Работы проводились на экспериментальной установке, приведенной на рисунке 1.5.

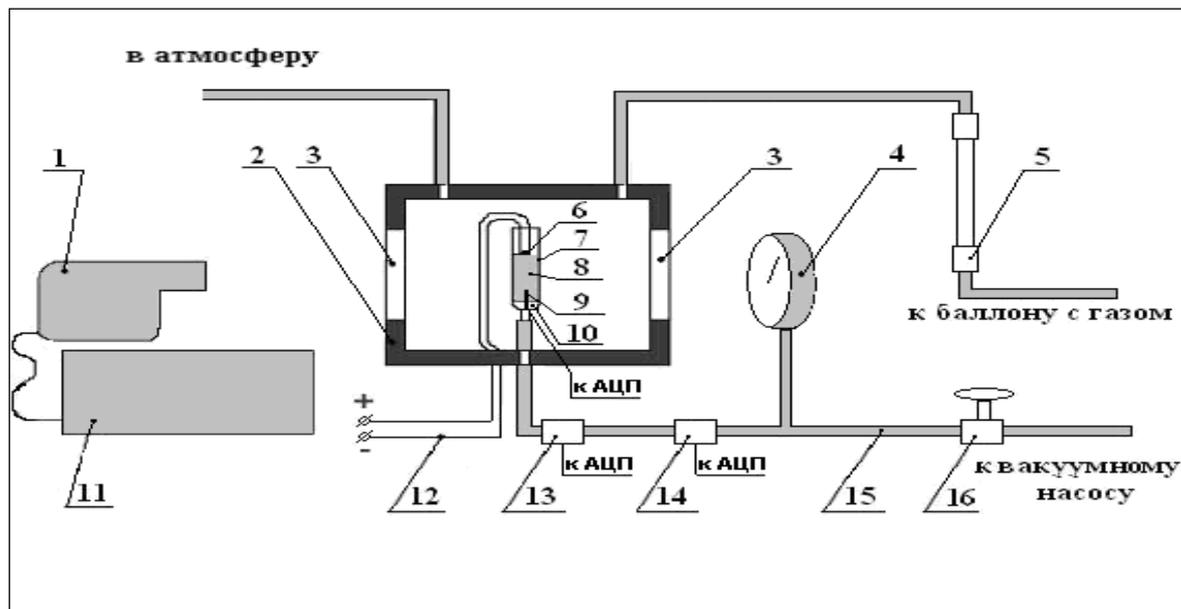


Рисунок 1.5 Схема экспериментальной установки: 1 – цифровая видеокамера; 2 – реакционная камера; 3 – окна в реакционной камере; 4 – вакуумметр; 5 – расходомер; 6 – воспламенитель; 7 – кварцевая пробирка; 8 – исследуемый состав; 9 – фильтр; 10 – термopара; 11 – компьютер; 12 – эл. питание воспламенителя; 13, 14 – датчики давления и расхода газа; 15 – соединительные трубки; 16 – регулировочные краны.

Эксперименты проводились следующим образом. Реакционная камера заполнялась газом (аргоном). За счет отверстия в стенке и выбранного фиксированного потока газа из баллона, обеспечивающего истечение газа из отверстия в атмосферу, давление газа внутри оболочки практически равно

атмосферному как до, так и в процессе горения. Исследуемый состав помещался в пробирку на проницаемый фильтр, состоящий из огнеупорной ваты и металлической сетки для предотвращения попадания порошка в вакуумную систему. Поджиг шихты осуществлялся сверху путем подачи электрического импульса на вольфрамовую спираль. В эксперименте проводилась запись процесса горения на цифровую видеокамеру, а фильтрация газа через образец создавалась за счет подключения вакуумного насоса.

В [47, 48] на основе результатов о сильном влиянии ТВО на скорость горения сделан вывод о том, что основное влияние спутного потока аргона на скорость распространения волны горения заключается не в увеличении давления за фронтом горения, а за счет сноса потоком примесных газов, выделяющихся перед фронтом и тормозящих движение расплава.

Неожиданным результатом оказалось разное влияние добавки буры на «быстрогорящие» и «медленногорящие» смеси. Для состава Zr (Пцрк-1)+3Al скорость горения которого равна 6 мм/сек, добавка 1% буры привела к уменьшению скорости горения до 4 мм/сек. Для состава 2Zr(B-54)+3Al, скорость горения которого равнялась 11 мм/сек, добавка 1% буры привела к увеличению скорости горения до 13мм/сек [49].

Эти факты находят следующее объяснение в рамках конвективно-кондуктивной модели. В результате разложения буры изменяется давление газа как перед -  $P_{fg}$  и за -  $P_{bg}$  слоем расплава. Соотношение между

количеством газа, выделившемся перед и за фронтом горения, зависит от времени нахождения буры в зоне прогрева, которое обратно пропорционально квадрату скорости горения. Поэтому для быстрогорящих составов, где степень газификации буры перед слоем расплава меньше, основное газовыделение происходит за слоем расплава, что приводит к увеличению скорости горения.

### **1.5 Горение гранулированных систем.**

Все описанные выше модели и проведенные исследования объединяет тот факт, что, как правило, исходная реагирующая смесь в них представляет собой порошок или смесь порошков. Размер частиц порошков, используемых для СВС, обычно не превышает 100 мкм. Как известно, для порошковых образцов характерно низкое значение газопроницаемости. И если для проведения лабораторных исследований на небольших образцах (несколько сантиметров длиной) этот факт обычно не играет большой роли, то в случае применения СВС для промышленного получения различных соединений возникает необходимость использования крупных засыпок. Для возможности продуть такие засыпки необходимо прикладывать большие, в несколько десятков атмосфер, давления. Повышение давления, в свою очередь, ведет к применению дорогого усложнению оборудования, позволяющего выдерживать повышенные давления при высокой температуре и совершенно другим требованиям к технике безопасности и помещениям, где проводится синтез. Например, для синтеза карбонитридов в СВС-реакторах используются

давления более 20атм, а сами установки требуют отдельных специально оборудованных помещений [53].

Одним из вариантов повысить газопроницаемость смеси, а, следовательно, и сделать процесс более безопасным ввиду возможности использования относительно низких давлений (несколько атмосфер) представляется структурирование смеси. Одна из первых попыток структурирования смесей в СВС процессах была предпринята в [54], где образцы прессовали в виде цилиндриков диаметром от 3мм. Однако такая реализация процесса крайне трудоемка и поэтому не получила дальнейшего развития. С нашей точки зрения наиболее приемлемым способом структурирования смесей с целью повышения их газопроницаемости является гранулирование. Это технологический процесс, широко применяемый в химической, фармацевтической, металлургической промышленности и др. [55].

Интерес к изучению горения гранулированных смесей вызван не только с практической точки зрения, но и с теоретической. Это обусловлено 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, с которым сопоставляют размер самого крупного реагента (микро) и размер всей засыпки (макро) [56 – 64], 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. Если рассматривать процесс сгорания отдельно каждой гранулы, то его можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси, так как размер гранул намного больше размера применяемых в эксперименте частиц титана. В то же время, если рассматривать процесс горения в масштабе всего образца (макро масштаб), то среда уже будет состоять из отдельных “энергетических” ячеек (гранул), содержащих внутри перемешанные реагенты, способные к самостоятельному горению, и поровое пространство между ними, занятое газом. Следовательно, время сгорания всего образца в этом случае будет зависеть как от времени сгорания каждой гранулы, так и от скорости передачи тепла между ними. Скорость передачи тепла от гранулы к грануле в волне горения зависит от размера самих гранул (мезо масштаб), поверхности контакта между ними, а также от излучательных/поглощательных свойств гранул.

Наличие указанных масштабов приводит к тому, что если для описания процесса горения гранулированного состава принять в качестве характерного масштаба размер частицы самого крупного реагента в смеси - титана, то каждую гранулу внутри можно рассматривать как сплошную, однородную среду, состоящую из перемешанных реагентов, по которой может распространяться фронт горения. В то же время, на поверхности гранул внешние условия для горения частиц титана, существенно отличаются от

условий внутри гранулы, что обеспечивает возможность распространения фронта горения не только вглубь гранулы, но и по ее поверхности. Во-первых, для частиц находящихся на поверхности существует возможность взаимодействия не только с сажей, но и с активными компонентами газа. При этом, для поверхностного слоя частиц отсутствуют фильтрационные затруднения для отвода выделяющихся в процессе горения примесных газов, что влияет на скорость волны горения в соответствии с представлениями ККМГ, что согласуется с данными [65]. Во-вторых, для поверхностного слоя необходимый нагрев для начала реакции титана с сажей или активными компонентами газа может обеспечить как нагретый газ, фильтрующийся через сгоревшую часть образца, так и излучение от горящих гранул. Можно предположить, что если скорость распространения волны воспламенения по поверхности каждой гранулы окажется много большей, чем скорость распространения волны горения в объеме гранулы, тогда существует возможность для передачи тепла от гранулы к грануле, раньше, чем сгорит все вещество гранулы. В этом случае скорость горения всей засыпки будет определяться скоростью сгорания поверхностного слоя и временем передачи тепла от гранулы к грануле. Поэтому, одной из основных целей данной работы было выяснение как закономерностей распространения фронта горения по гранулированному образцу, так и влияние гранулирования на механизм передачи тепла между гранулами.

Несмотря на широкое применение гранулирования в промышленности, для СВС составов его стали применять относительно недавно. Из анализа научной литературы можно сделать вывод, что систематических исследований закономерностей процесса горения гранулированных смесей не велось. Из известных работ, посвященных горению гранулированных составов, стоит отметить исследования, проведенные в Самарском государственном техническом университете (СамГТУ). В [66, 67] была рассмотрена технология получения соединений титана методом СВС из гранулированной шихты. В качестве связки при грануляции использовался раствор нитроцеллюлозы в ацетоновом растворителе, что накладывает определенные ограничения – необходимость работы в хорошо проветриваемом помещении, долгая просушка (до 24ч) полученных гранул для максимально возможного удаления ацетона. В [68, 69] показана возможность синтеза карбида и нитрида титана в режиме горения из гранулированной шихты, приведены свойства получаемых продуктов синтеза. Однако, в этих работах основной целью было получение продуктов и изучение их свойств, закономерности процесса горения гранулированных смесей практически не были изучены. В то же время в литературных источниках не удалось обнаружить работы, посвященные изучению горения гибридных гранулированных систем, совмещающих одновременно реакции "твердое-твердое" и "твердое-газ". Однако именно такие системы представляют повышенный интерес из-за возможности в одну технологическую стадию получать тройные соединения, такие, как, например,

карбонитриды титана, которые благодаря своим физико-химическим свойствам: высоким значениям твердости, модулю упругости и химической стойкости в агрессивных средах – широко используется для производства безвольфрамовых твердых сплавов и нанесения защитных покрытий [70].

Одной из первых работ, посвященных возможности получения карбонитридов титана методов СВС является [53]. Однако там для синтеза использовался либо жидкий азот, либо газообразный при давлении несколько десятков атмосфер. Оба этих варианта требуют сложного оборудования. К тому же, в этой работе основное внимание было уделено изучению химического состава получаемых продуктов, закономерности же процесса горения не исследованы.

В [71] была показана принципиальная возможность синтеза карбонитридов титана из порошковой шихты  $Ti+0.5C$  насыпной плотности при продуве образца азотом (давление азота не более 2атм). Отмечается, что при такой организации процесса физически не возможно возникновение ударной волны в случае повреждения элементов экспериментальной установки. Авторами в этой работе впервые была показана двухфронтная структура волны горения в порошковой смеси  $Ti+0.5C$  в спутном потоке азота, когда сначала идет распространение фронта карбидизации, а следом за ним идет отстающий по скорости фронт азотирования. Также дано объяснение этого явления.

Однако, как уже было сказано выше, порошковая шихта обладает низкими значениями газопроницаемости, что накладывает ограничения на возможности реализации процесса синтеза карбонитридов титана как в [71]

при использовании более крупных засыпок без увеличения давления азота. Для увеличения газопроницаемости можно использовать гранулирование, но в этом случае, ввиду отсутствия литературных данных по горению гранулированных гибридных систем, становится неясно, как будет проходить процесс горения и каким закономерностям подчиняться и возможно ли вообще получение карбонитридов из гранулированной смеси, как это оказалось возможным для порошковой.

Для восполнения этого пробела в данной работе было решено провести исследования процессов горения гранулированных смесей в потоке газа при давлениях не более 2атм и проверить принципиальную возможность синтеза карбонитридов титана из гранулированной шихты. Были поставлены следующие задачи:

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

- изучить влияние грануляции на закономерности распространения волны горения, фазовый и химический состав продуктов синтеза в системе  $Ti+0.5C$  в потоке азота, полученные результаты сравнить с данными, полученными в [71];

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

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

- проверить принципиальную возможность синтеза карбонитридов титана из гранулированной шихты в режиме горения при давлениях азота не более 2 атм.

## **ГЛАВА 2**

### **ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

В главе 2 приведены данные по использованным в ходе исследований исходным веществам, подробная методика гранулирования порошковых смесей, использовавшаяся в данной работе, описание экспериментальной установки для исследования горения порошковых и гранулированных смесей насыпной плотности в условиях спутной фильтрации газа, использованной для выполнения целей исследования, сформулированных в конце главы 1; используемые методики для изучения свойств исходных веществ и продуктов горения; измерения, осуществляемые в процессе экспериментов. Подробно описываются эксперименты по измерению плотности гранул "сухим" и "влажным" методами. Приведено описание методики измерения проницаемости исходных порошковых и гранулированных смесей на основе данных датчиков расхода и давления.

## 2.1 Исходные реагенты.

Для проведения исследований в экспериментах по горению порошковых и гранулированных смесей были использованы следующие исходные вещества, список которых с описанием характеристик приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Характеристики исходных реагентов, применяемых в данной 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		

## 2.2 Гранулирование

Для гранулирования в качестве вещества-связки был выбран поливинилбутираль (ГОСТ 9439-85). Химическая формула данного вещества представлена на рисунке 2.1

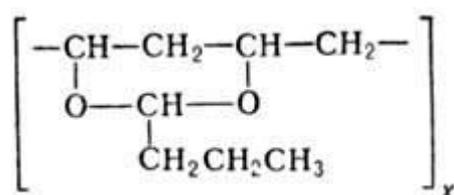


Рисунок 2.1. Химическая формула поливинилбутираля.

Выбор именно этого вещества обусловлен многими факторами. Во-первых, для работы с ним в качестве растворителя используется этиловый спирт, работа с которым, в отличие от многих других растворителей, применяемых при грануляции (например, ацетон-содержащие жидкости), не требует специальных условий по технике безопасности. Во-вторых, он имеет низкую температуру разложения -  $160^{\circ}\text{C}$ , что, учитывая расчетные температуры горения смесей титана с сажей превышают температуру плавления титана -  $1660^{\circ}\text{C}$ , позволяет предполагать, что разложение вещества-связки будет происходить в зоне прогрева, а продукты разложения – вода и масляный альдегид (или продукты его разложения) тем самым не будут попадать в зону реакции.

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 (ГОСТ 9439-85) в этиловом техническом спирте (ГОСТ 18300-87) в определенном соотношении. Соотношение пропорций исходного порошкового состава и раствора поливинилбутираля для каждой стехиометрии смеси было разным и подбиралось экспериментальным путем и, как правило, зависело от размеров частиц исходной порошковой смеси: для составов с большим количеством мелких частиц, например частиц сажи, количество раствора поливинилбутираля на грамм смеси было меньше, чем для составов с преобладанием крупных частиц, например как в смеси  $\text{TiC}+\text{Ti}$ ,

приготовленной с использованием крупной фракции карбида титана (таблица 2.1). Но массовая доля поливинилбутираля при расчете на сухой остаток не превышала 2% для всех составов. Полученная после смешения жидкой и твердой фазы пастообразная масса перемешивалась до творожистообразного состояния и затем протиралась через сито с необходимым размером ячеек. В данной работе использовались сита с размерами ячеек 1мм и 1,25мм. Выбор таких сит обусловлен необходимостью получения гранул определенных размеров. Гранулометрический состав полученных в ходе гранулирования частиц будет приведен ниже. Полученные непосредственно после протирания через сито гранулы имеют цилиндрическую форму и, к тому же, легко слипаются. Для исключения возможности слипания гранул в большие агломераты и придания частицам сферической формы полученная после протирания смесь окатывалась путем ее перемещения по вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивались на воздухе и отсеивались на вибросите. Для полного высушивания достаточно было 4-5ч. Схематически процесс гранулирования представлен на рисунке 2.2.

Фотографии исходной шихты до (порошок) и после (гранулы) грануляции представлены на рисунках 2.3 и 2.4.

Как показал ситовой анализ, при протирании пастообразной массы через сито, с размером ячейки 1 мм, получались гранулы с размером как больше, так и меньше 1мм. Гистограмма фракционного состава гранулированной смеси с использованием в процессе грануляции сита с размером ячеек 1мм показана на рисунке 2.5.

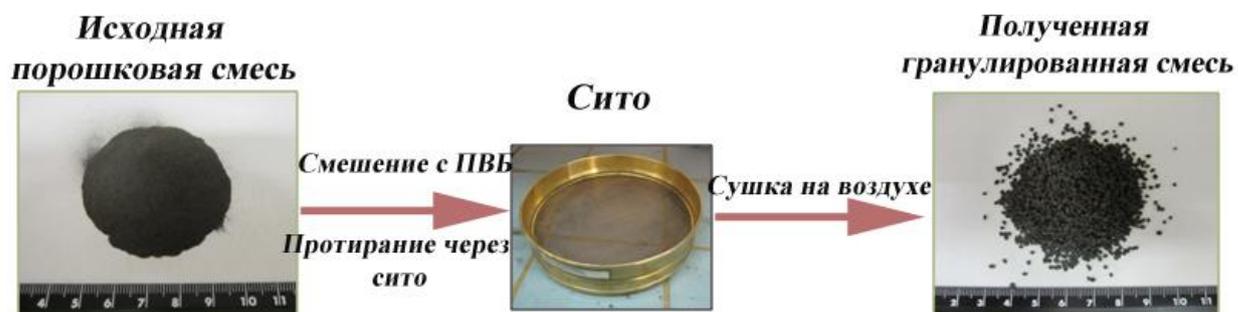


Рисунок 2.2. Схематическое изображение основных стадий процесса гранулирования.

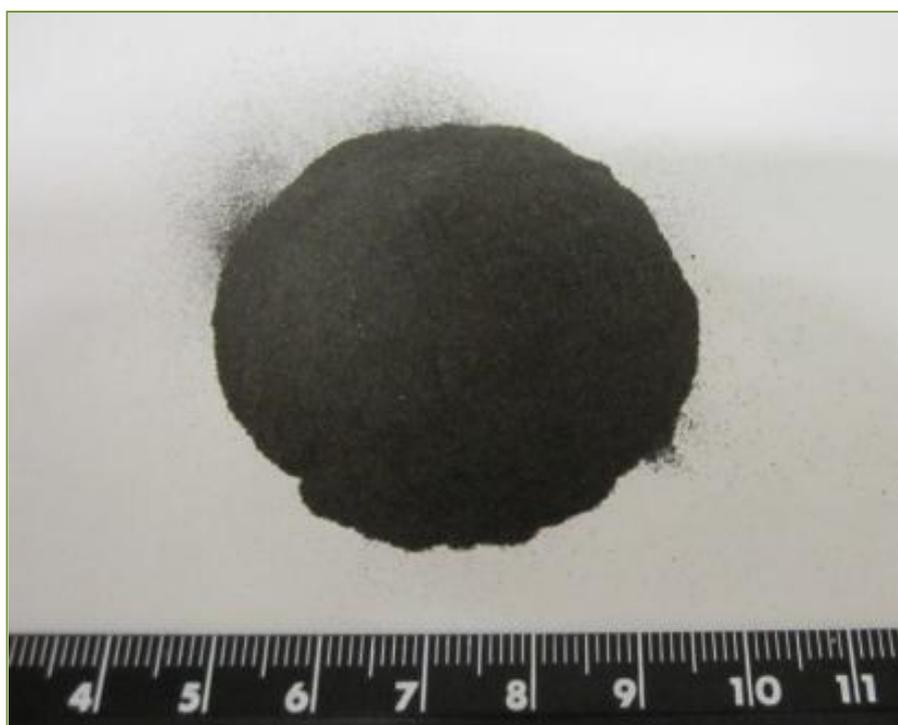


Рисунок 2.3 Фотография исходной порошковой смеси перед грануляцией.



Рисунок 2.4. Фотография полученной гранулированной смеси после сушки на воздухе.

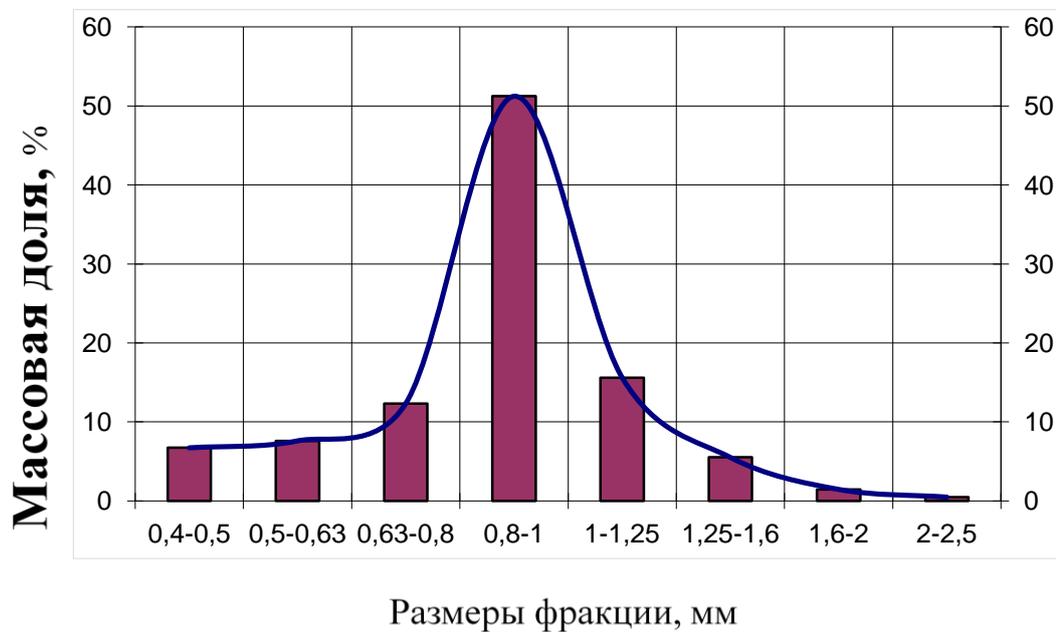


Рисунок 2.5. Фракционный состав гранулированной смеси, полученной при использовании сита 1мм.

### 2.3 Измерение плотности гранул

В части исследований для теоретических расчетов необходимо значение не только насыпной плотности смесей, но и плотности отдельных гранул. Для этого были проведена серия специальных опытов по измерению плотности гранул различных составов. Измерение производилось объемным способом - значение плотности вычислялось по изменению объема контрольного вещества. В качестве контрольных веществ были выбраны дистиллированная вода и мелкодисперсный порошок корунда ( $Al_2O_3$ ).

Суть измерений заключалась в том, что в измерительную мензурку засыпались гранулы определенной массы, затем добавлялся заранее известный объем контрольного вещества и записывалось конечное значение объема полученной системы. Из этого значения вычиталось значение объема контрольного вещества, в результате чего получали объем гранул и, зная их массу, вычислялось значение плотности.

Для уменьшения погрешности измерений были использованы гранулы двух различных фракций - маленькие, с размерами 0,8-1мм и крупные, размером 1,6-2мм.

В опытах с использованием в качестве контрольного вещества дистиллированной воды ("влажный" метод) для измерений бралось по 5г гранул и 20мл воды. После смешения для удаления пузырьков воздуха полученную смесь устанавливали на вибросито на 15 минут (рисунок 2.6.).

В ряде опытов в роли контрольного веществ использовался мелкодисперсный порошок корунда (средний размер частиц 50мкм) для того, чтобы исключить возможную погрешность измерений, вызванную проникновением дистиллированной воды внутрь гранул - "сухой" метод (рисунок 2.7). В этих опытах брали по 30г гранул и 30г корунда, которые по очереди засыпали в измерительную мензурку (рисунок 2.7 а, б) Для полного и равномерно заполнения порошком корунда пор между гранулами полученную смесь ставили на 1ч на вибросито (рисунок 2.7, в). Затем фиксировалось значение объема полученной таким образом смеси (рисунок 2.7, г). После этого порошок корунда отсеивали на сите 0,4мм и проводили его контрольное взвешивание и измерение объема. Объем 30г порошка корунда составляет ровно 30мл. По разности объемов, зная массу гранул, вычислялось значение плотности.

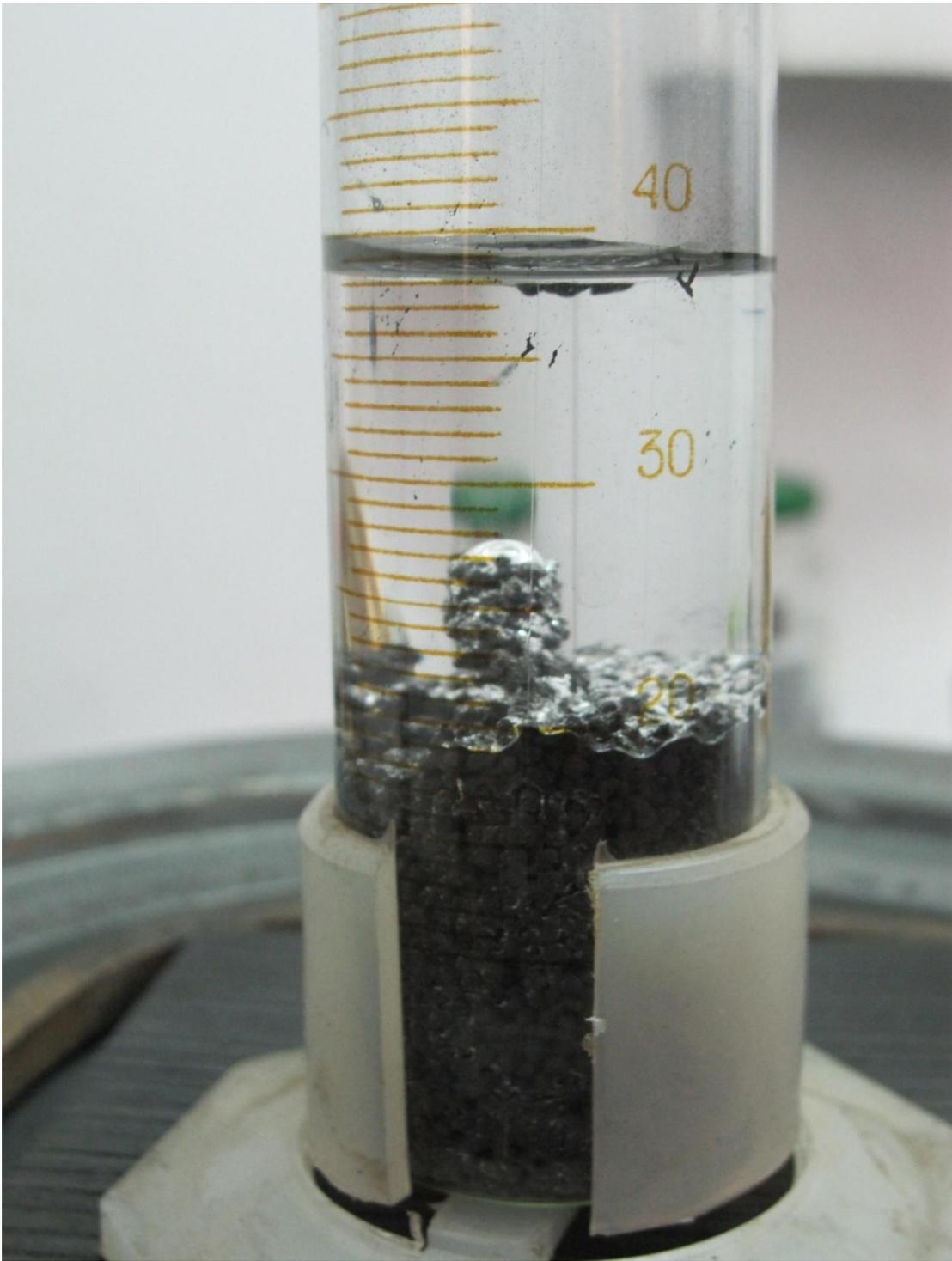


Рисунок 2.6. Измерение плотности гранул "влажным" методом

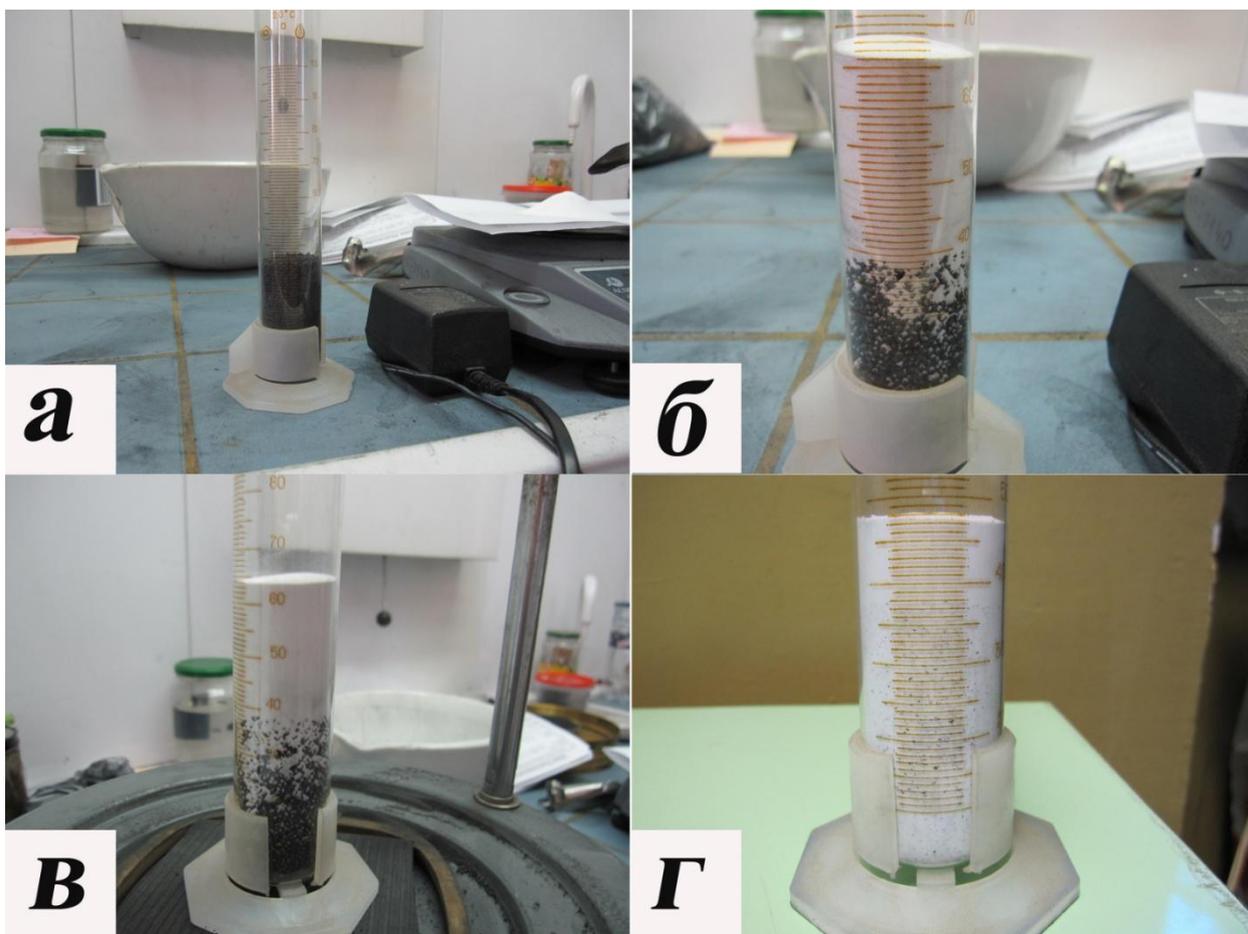


Рисунок 2.7. Измерение плотности гранул "сухим" методом. а - исходная смесь гранул заданной фракции, б - засыпка порошка корунда, в - смесь корунда и гранул на вибросите, г - смесь после 1ч утряски на вибросите.

Стоит отметить, что значения плотностей полученные "сухим" и "влажным" методами различались между собой менее чем на 5%. Например, для гранул состава  $Ti+0.5C$  значение плотности, измеренное "сухим" способом оказалось равно  $1,71\text{г/см}^3$ , а "влажным" -  $1,67\text{г/см}^3$ . Этот факт позволяет утверждать, что вода внутрь гранул не проникает.

Средние значения плотностей гранул, а также другие характеристики, такие как насыпная плотность и пористость, порошковых и гранулированных составов, применявшихся в данной работе, представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Плотности порошковых и гранулированных шихт.

Смесь	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Плотность гранул, г/см <sup>3</sup>	Пористость насыпной смеси, %	Пористость гранул, %
Ti+0,5C порошок	1,2	-	72	-
Ti+0,5C гранулы	0,8	1,7	-	60
TiC+Ti из мелкого карбида титана (порошок)	2,3	-	50	-
TiC+Ti из мелкого карбида титана (гранулы)	1,9	3,8	-	20
TiC+Ti из крупного карбида титана (порошок)	1,5	-	68	-
TiC+Ti из крупного карбида титана (гранулы)	1	2,1	-	55

#### 2.4 Описание экспериментальной установки

Горение образцов изучалось на оригинальной экспериментальной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.8.

Данная установка позволяет проводить сжигание смеси при продуве газовым

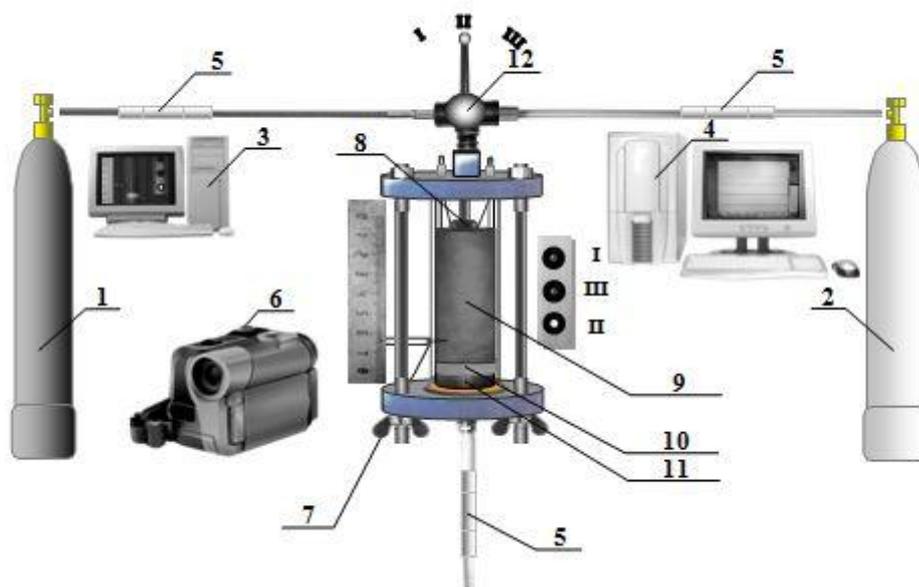


Рисунок 2.8. Схема экспериментальной установки.

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-рения 5/20, 8 – вольфрамовая спираль 9 – шихта, 10 – слой минеральной ваты, 11 – металлическая сетка, 12 – трехпозиционный позиционный 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.

потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. Для создания разности давлений на торцах образца, подача газа осуществлялась с верхнего торца через

трехпозиционный переключатель (12). Выбор абсолютного значения давления газа (не более 2 атм.) был обусловлен требованиями к безопасности процесса, т.к. при таком давлении в случае, например, разрыва газовой магистрали или реакционного сосуда, физически(!) невозможно возникновение ударной волны [72].

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 2.8). В ряде опытов, где в процессе синтеза достигались высокие температуры, во избежание плавления минеральной ваты и, соответственно, значительного ухудшения фильтрационных характеристик подложки, на нее сверху дополнительно насыпался слой корунда высотой 5мм с размером частиц  $\sim 1$ мм. На входе в реактор расположен трехпозиционный переключатель газа (12), с помощью которого осуществляется переключение между азотом и аргоном, а также перекрытие подачи газов в установку, если это необходимо. Светодиодный индикатор информирует о положении переключателя (12) в данный момент и расположен таким образом, чтобы его было видно на видеозаписях экспериментов. На входе и выходе из реактора, в разрыв газовых магистралей 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-NC96E (6) записывался непосредственно в память компьютера (3).

Фотография экспериментальной установки, расположенной в лаборатории представлена на рисунке 2.9.

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 (5). На основании этих данных вычислялся коэффициент газопроницаемости шихты.



Рисунок 2.9. Фотография экспериментальной установки, расположенной в лаборатории.

Расчет коэффициента газопроницаемости засыпки осуществлялся по следующей формуле [73]:

$$k = \frac{2P_1\mu QL}{S(P_1^2 - P_2^2)}, \quad (2.1)$$

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

Перед установкой датчиков расхода и давления "Метран" была проведена их тарировка. Особенностью этих датчиков является токовый выход – при изменении измеряемой величины (давление или расход газа) на выходе датчика изменяется значение силы тока, в то время как большинство АЦП (аналого-цифровых преобразователей), в т.ч. используемый в установке L-card L-154, измеряют напряжение. Для возможности использования датчиков "Метран" с АЦП к ним параллельно выходу были подключены резисторы, играющие роль преобразователя "ток-напряжение" и, согласно закону Ома значение напряжения равно  $U = I \cdot R$ . Номинал резисторов выбирался таким образом, чтобы значение выходного сигнала было как можно большим, но не превышало максимально допустимое напряжение для входов АЦП (для L-154 это 10В). Полученные в ходе тарировки данные были загружены в математическую среду MatchCad, где путем интерполяции были получены выражения для соотнесения значений измеряемых параметров

значениям напряжения, снимаемого с выходов датчиков. Использование математического пакета обусловлено тем, что во время предварительной обработки данных выяснилось, что зависимости напряжения выходного сигнала от значений расхода газа не являются линейными. Зависимости значения выходного сигнала от значений давления являлись линейными, а интерполяция в математическом пакете MatchCad позволила с высокой точностью определить параметры зависимостей.

Данные с датчиков расхода и давления "Метран", полученные и записанные в память персонального компьютера непосредственно в ходе экспериментов синхронизируются с видеозаписями и позволяют получать значения давлений и расходов газовой фазы как на протяжении всего процесса горения, так и в конкретный момент.

Для экспериментов использовались газы аргон, марки чистый, и азот, марки чистый. Взвешивание навесок и образцов осуществлялось на электронных цифровых весах Acom Jw-1 с точностью показаний  $\pm 0,01$ г и ВК-600 с точностью показаний  $\pm 0,01$ г. Масса навесок в зависимости от используемых исходных компонентов изменялась и варьировалась от 6г до 22г. При этом максимальная высота засыпок для опытов была ограничена параметрами экспериментальной установки и составляла 50мм, в опытах преимущественно использовались шихты с высотой засыпки  $40 \pm 4$ мм.

Исследования фракционного состава проводили с использованием метода лазерной гранулометрии на приборе MicroSizer 201, который

позволяет определить весовое распределение частиц размерами 0,2–600 мкм, разбивая указанный диапазон на 40 фракций. Пример снятого весового распределения частиц по фракциям для мелкого TiC приведен на рисунке 2.10.

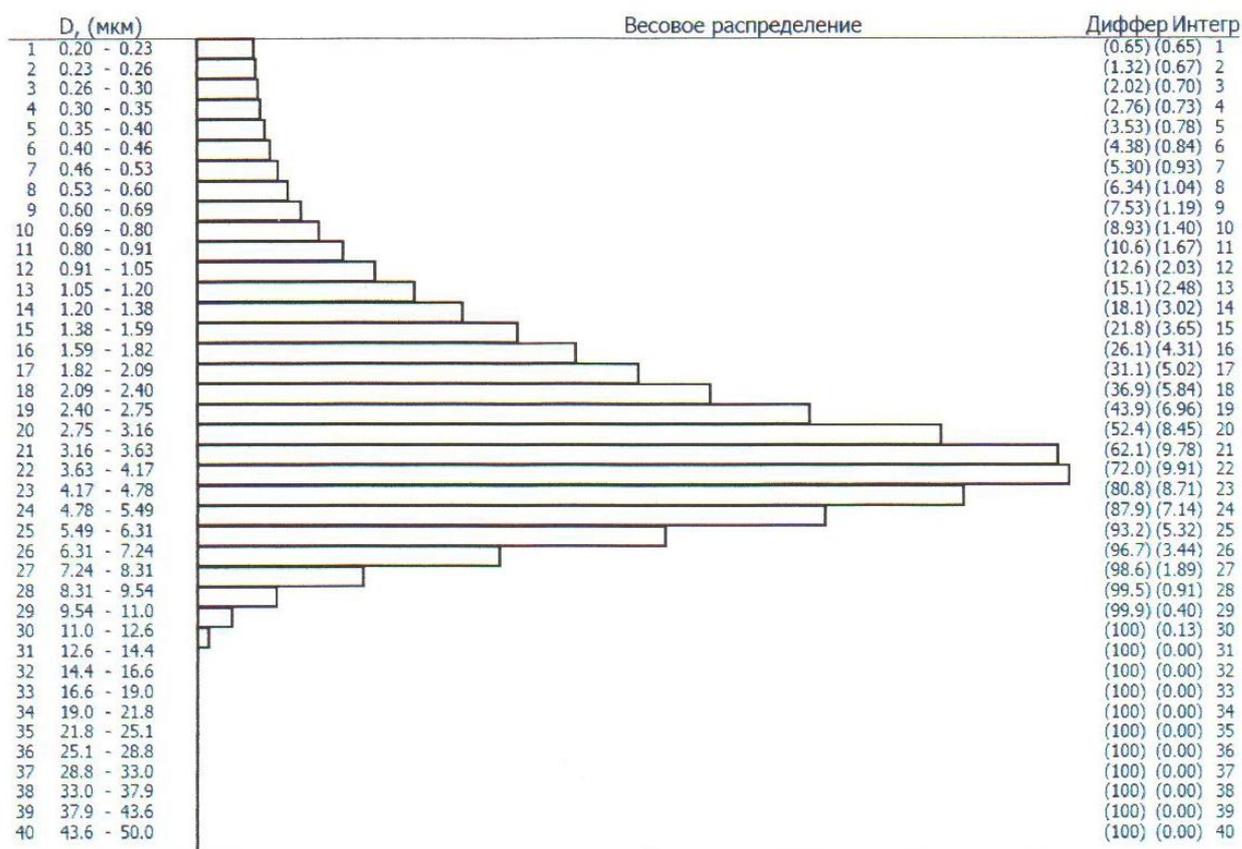


Таблица соответствия размеров частиц (D, мкм) заданным значениям весовых долей

D, мкм	0.87	1.49	2.03	2.56	3.05	3.53	4.06	4.73	5.81	50.0
P, %	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0	90.0	100

Таблица весовых долей частиц (P, %), соответствующих заданным значениям размеров частиц

P, %	2.00	6.30	11.9	29.4	48.9	83.2	99.6	100	100	100
D, мкм	0.30	0.60	1.00	2.00	3.00	5.00	10.0	15.0	30.0	50.0

Рисунок 2.10. Весовое распределение частиц мелкого TiC по фракциям, снятое на анализаторе частиц MicroSizer 201.

Рентгенофазовый анализ исходных компонентов и продуктов синтеза осуществлялся с помощью рентгеновского дифрактометра "Дрон-3М". Анод - Cu, шаг съемки - 0,02.

Азот в карбонитридах титана определяли по методу Кьельдаля. Карбонитриды титана разлагались концентрированной серной кислотой в присутствии сернокислого калия (метод мокрого сплавления). Образующуюся при этом аммонийную соль разлагали концентрированной щелочью и выделяющийся аммиак отгонялся водяным паром в приемник, содержащий борную кислоту. Полученный в результате поглощения аммиака борат аммония титровали серной кислотой.

## **ГЛАВА 3**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСНОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ВЛАГИ, ПРОДУВА ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ И ГРАНУЛЯЦИИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА СМЕСЕЙ $Ti+0.5C$**

Исследования, результаты которых приведены в данной главе, проводились совместно со следующим коллективом авторов: Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г.

### 3.1 Обоснование экспериментов.

Как известно, горение порошковых смесей титана с углеродом сопровождается примесным газовыделением, которое оказывает сильное влияние на закономерности горения. Ранее для порошковых систем Ti-C было показано, что в них реализуется конвективно-кондуктивный механизм горения (ККМГ) [29]. 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 (рисунок 3.1).

Обычно исходные порошковые смеси содержат некоторое количество влаги. Так как температура кипения воды намного ниже температуры горения смеси Ti+C, можно предположить, что в процессе горения испарение влаги происходит в зоне прогрева [49]. В этом случае наличие влаги в составе исходной смеси можно рассматривать (с позиции ККМГ) как дополнительный источник примесных газов, так как температура кипения воды намного ниже температуры горения. С позиции конвективно-кондуктивной модели горения [29], такое воздействие должно приводить к уменьшению скорости горения, т.к. повышается давление газов перед фронтом.

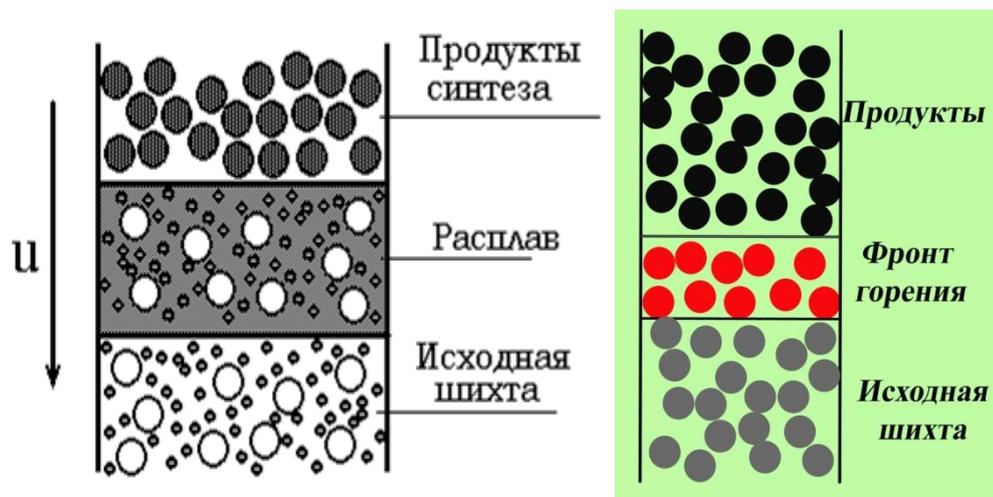


Рисунок 3.1. Схематическое изображение горения порошковой (слева) и гранулированной (справа) шихт.

Для исключения образования плохо проницаемого слоя расплава в процессе горения шихты, который обеспечивает конвективный перенос тепла, а также сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения, применялась грануляция исходной смеси порошкообразных реагентов. В этом случае процесс растекания расплава под действием капиллярных сил был ограничен размерами одной гранулы, т.к. была искусственно нарушена сплошность пористой среды (рисунок 3.1). Такой прием обеспечивал высокую проницаемость исходной шихты для фильтрующегося газа, как в процессе горения, так и после ее остывания, что, как предполагалось, должно уменьшить влияние выделяющихся примесных газов, в т.ч. паров воды, на скорость горения [74]. 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 позволит сделать обоснованные выводы о влиянии грануляции на процесс горения.

В части опытов для доказательства того, что влага оказывает влияние именно как источник примесного газовыделения, а не только выступает как разбавитель (считается, что в химическую реакцию вода не вступает), вместо нее в исходную шихту добавлялась негазифицирующаяся инертная добавка – карбид титана. Количество TiC было выбрано таким образом, чтобы количество теплоты, необходимое на его нагрев до температуры горения было не меньше, чем количество теплоты, необходимое на нагрев и испарение воды.

$$M_w C_w(T_b - T_{in}) + M_w h_b = M_{TiC} C_{TiC}(T_c - T_{in}), \quad (3.1)$$

где  $M_w$  - содержание воды в исходной шихте,  $C_w$  – теплоемкость воды (4.2 кДж/(кг·К)),  $T_b$  – температура кипения воды,  $T_{in}$  – начальная температура шихты (принималась равной 300К),  $h_b$  – теплота фазового перехода (кипения воды) (2260 кДж/кг),  $M_{TiC}$  - содержание карбида титана в исходной шихте,  $C_{TiC}$  - теплоемкость карбида титана (0.6 кДж/(кг·К)),  $T_c$  – адиабатическая

температура горения смеси ( $T_c = 2200\text{K}$ ). Значение  $T_c$  - рассчитывалось с помощью программы Termo.

Из (3.1) можно рассчитать эквивалентное количество TiC в смеси:

$$M_{\text{TiC}} = (M_w C_w (T_b - T_{\text{in}}) + M_w h_b) / C_{\text{TiC}} (T_c - T_{\text{in}}) \quad (3.2)$$

Расчеты показали, что по затратам тепла на нагрев и испарение 1% влаги примерно соответствует 2% карбида титана, 2% влаги – 4% карбида титана и т.д.

Используемые в этой части работы реагенты и их характеристики приведены в таблице 3.1.

Сажа П-804Т использовалась лишь в отдельных экспериментах без дополнительного введения влаги в состав шихты.

Введение необходимого количества влаги в исходную порошковую смесь проводилось следующим образом: порошковая смесь Ti+0.5C массой 30г насыпалась ровным слоем толщиной примерно 3мм на горизонтальную поверхность, находившуюся на цифровых весах ВК-600 с точностью измерения  $\pm 0,01\text{г}$ , затем сверху обрабатывалась струей пара в течение 5-10 секунд (в работе применялся парогенератор KROMAX Q-403, рисунок 3.2), после проводилось перемешивание шихты и повторное разравнивание. Число подобных циклов зависело от количества влаги, которое необходимо было ввести в исходную смесь.

Таблица 3.1. Исходные реагенты, использовавшиеся для исследований, проведенных в главе 3.

Название	Марка	Размер частиц
Титан	ПТС	40-60 мкм
Сажа	П-803	1-2 мкм
	П-804Т	1-2 мкм
Карбид титана	Пр-ва Баку	20 мкм
Аргон	чистый	
Вода дистиллированная		
4% спиртовой раствор поливинилбутираля		

Количество введенной влаги в шихте определялось по показаниям электронных весов и дополнительно контролировалось с помощью анализатора влажности Элвиз 2С (рисунок 3.3). Для приготовления влажной гранулированной шихты бралась исходная порошковая смесь с необходимым содержанием влаги, а сам процесс гранулирования проводился по методике, описанной в главе 2.



Рисунок 3.2. Парогенератор KROMAX Q-403



Рисунок 3.3. Анализатор влажности Элвиз 2С

Измеренные коэффициенты газопроницаемости порошковых и гранулированных смесей в зависимости от количества влаги или инертной добавки в исходной смеси приведены в таблице 3.2. Измерение коэффициентов газопроницаемости проводилось по методике, описанной в главе 2.

Таблица 3.2. Коэффициенты газопроницаемости исходных порошковых и гранулированных смесей в зависимости от количества влаги и инертной добавки, Дарси

	0%	0,5% H <sub>2</sub> O	1% H <sub>2</sub> O	2% H <sub>2</sub> O	2% инерт	4% инерт	
<b>Порошковая</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	
<b>Гранулированная</b>	<b>11-13</b>						

Как видно из данных таблицы 3.2 с увеличением содержания влаги в исходной смеси проницаемость порошковой шихты увеличивалась. Это вызвано тем, что добавка влаги приводила к частичному комкованию порошковой смеси.

Сжигание образцов проводилось на экспериментальной установке, описанной в главе 2. Для экспериментов брались навески массами 7-9г (гранулированная смесь) и 12г (порошковая смесь), при таких значениях массы образцов их высота составляла 40±3мм.

### 3.2 Влияние влажности на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза для порошковой смеси $Ti+0.5C$

На рисунках 3.4, 3.5 приведены фотографии процесса горения порошковых смесей без продува образца инертным газом при различном содержании влаги в исходной смеси.



Рисунок 3.4. Фотография процесса горения "сухой" порошковой шихты без продува образца инертным газом

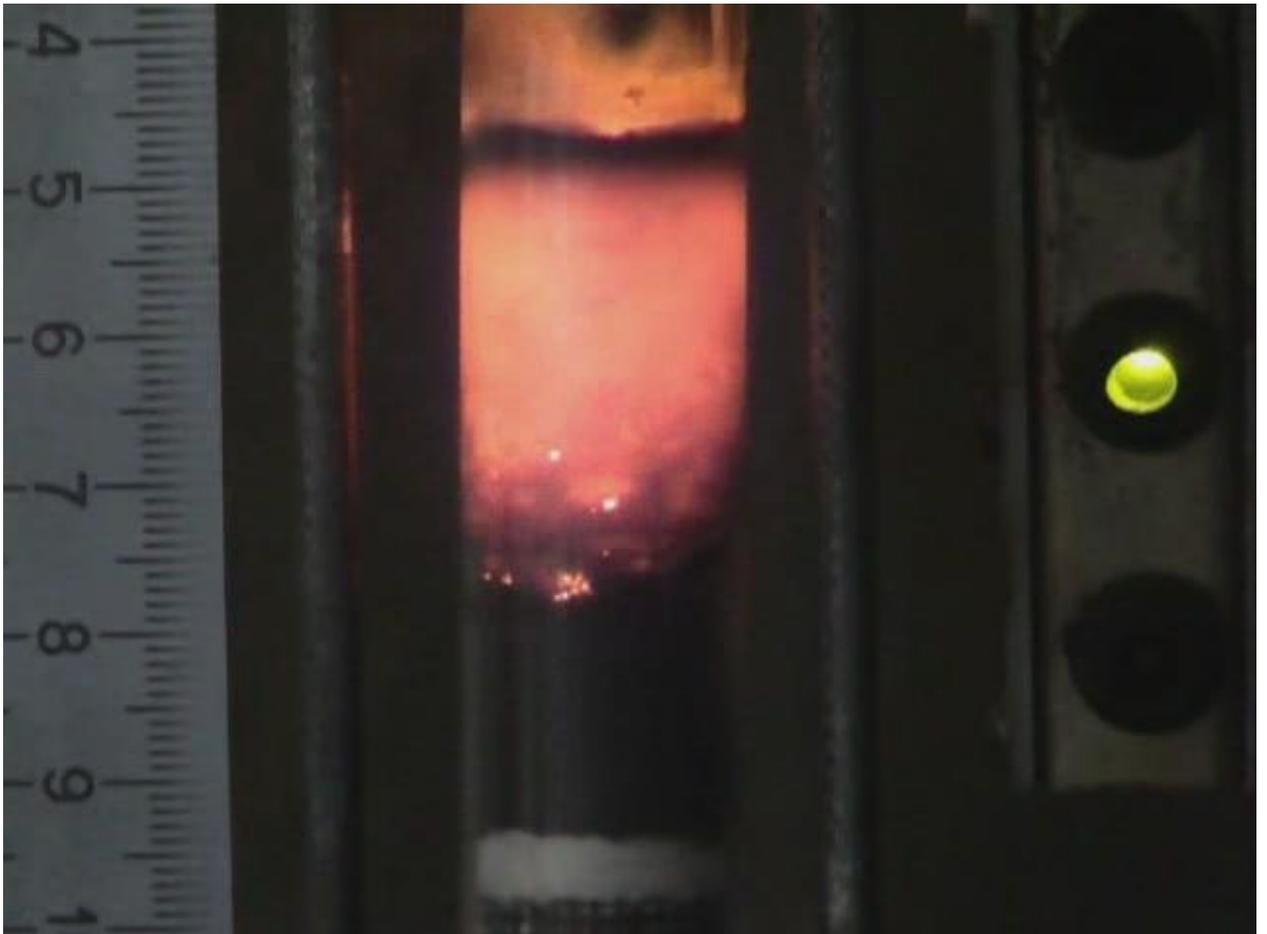


Рисунок 3.5. Фотография процесса горения порошковой шихты с содержанием 2% влаги без продува образца инертным газом

Из рисунка 3.4 видно, что в случае, когда проводилось сжигание "сухого" порошкового состава (влаги в шихту не вводилась) без продува инертным газом, то наблюдался фронт с четко выраженной границей. В результате покадровой обработки видеозаписей экспериментов были определены значения скорости горения, которая оказалась равной 4,4мм/с для "сухого" состава. Когда в экспериментах использовался порошковый состав с 2% влаги в исходной смеси, горение носило нестационарный характер, отчетливой границы фронта не наблюдалось, что, согласно ККМГ,

можно связывать с изменением условий растекания расплава во фронте горения. Поэтому скорость горения таких образцов высчитывалась как длина образца, поделенная на время сгорания всего образца.



Рисунок 3.6. Фотография процесса горения "сухой" порошковой шихты при продуве образца инертным газом

При горении аналогичных по содержанию влаги смесей в условиях продува инертным газом всегда наблюдалась четкая граница фронта горения (рисунки 3.6, 3.7). При этом впереди фронта горения порошковой смеси с содержанием 2% влаги наблюдалась "муаровая" поверхность (рисунок 3.7). Этот эффект вызван тем, что пары воды, которые испаряются перед фронтом

горения в зоне прогрева, сносятся вдоль образца потоком инертного газа и конденсируются на холодных участках поверхности кварцевой трубки. Из этого можно сделать вывод о том, что вода и ее пары при наличии продува инертным газом практически не попадают во фронт горения. Этот факт позволяет предположить независимость фазового состава продуктов синтеза порошковой смеси  $Ti+0.5C$  от содержания влаги в исходной шихте в условиях продува образца потоком инертного газа.

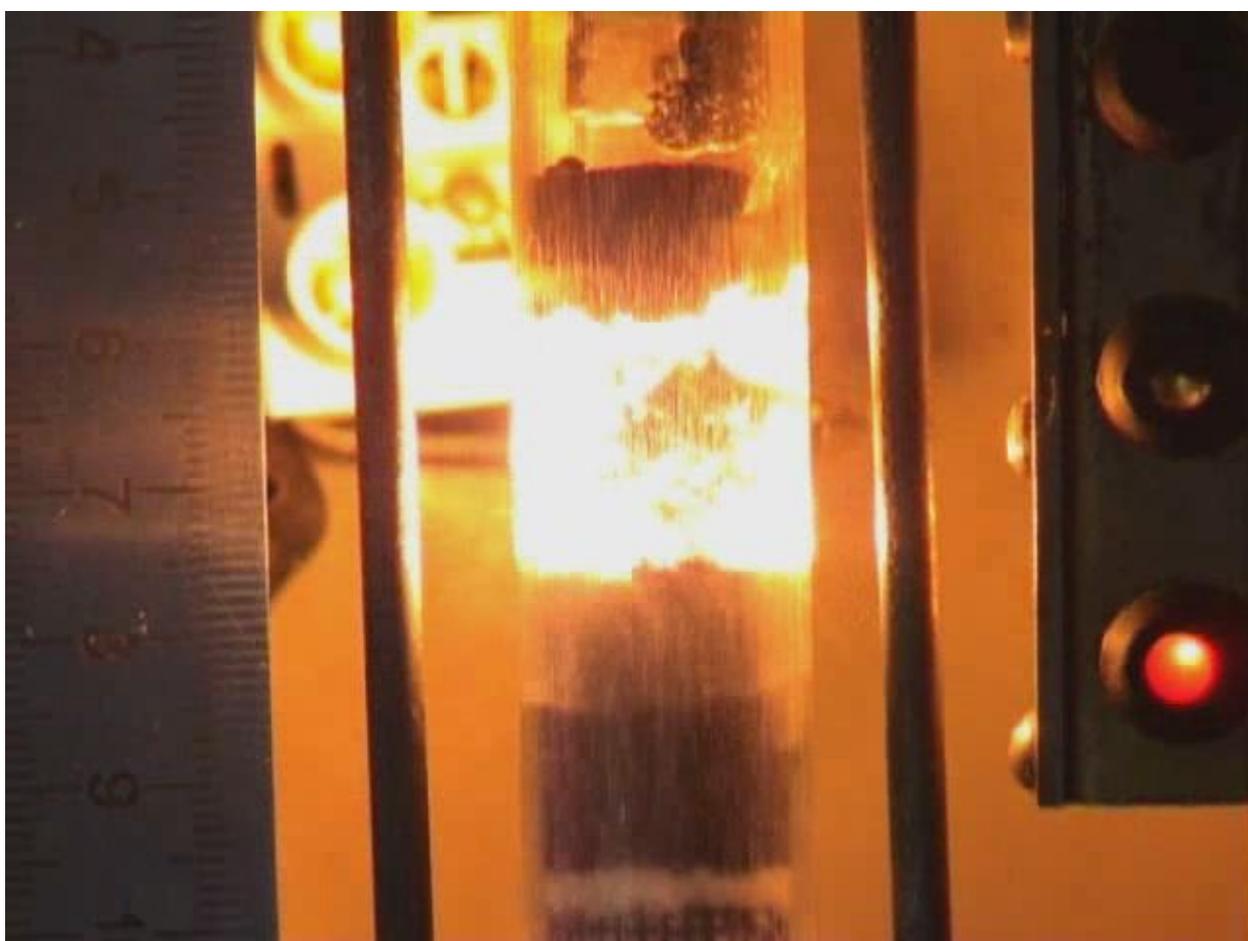


Рисунок 3.7. Фотография процесса горения порошковой шихты с содержанием 2% влаги при продуве образца инертным газом

На рисунке 3.8 представлены значения скоростей горения порошковых смесей  $Ti+0.5C$  при различных условиях синтеза и количестве влаги в исходной смеси. Из рисунка видно, что, при горении порошковых смесей без продува инертным газом, скорость горения или средняя скорость сгорания всего образца (для образцов, содержащих влагу) практически не меняется при изменении содержания влаги в исходной смеси или же наличия инертного неплавящегося разбавителя - карбида титана и равна  $4,1 \pm 0,4$  мм/с. Этот результат оказался довольно неожиданным, т.к. согласно ККМГ увеличение содержания влаги должно было приводить к уменьшению скорости горения. При этом, согласно показаниям датчиков расхода и давления Метран, расположенных на выходе из реактора горение составов  $Ti+0.5C$  сопровождается заметным выделением примесного газа. Количество примесного газа растет с увеличением содержания влаги в исходной смеси, что является подтверждением предположения о том, что вода в выступает в качестве источника примесного газовыделения. Отличие полученных результатов от выводов теории можно объяснить следующим образом. При теоретическом анализе процесса горения рассматривался стационарный фронт, также предполагалось наличие слоя расплава, перекрывающее поперечное сечение образца. Именно этой слой и обеспечивал конвективный перенос тепла и сильное влияние примесного газовыделения на процесс горения (см. рисунок 3.1). Однако горение смесей, содержащих влагу, происходило в нестационарном режиме, когда горячий очаг двигался по

образцу. Можно предположить, что при таком режиме горения отсутствовал слой расплава, перекрывающий поперечное сечение образца. Следовательно, не было разницы давлений примесных газов, перед и за фронтом горения, которая существует благодаря этому слою. Поэтому увеличение содержания влаги в образце и не сказалось на уменьшении скорости горения, т.к. отсутствовал механизм, обеспечивающий это влияние.

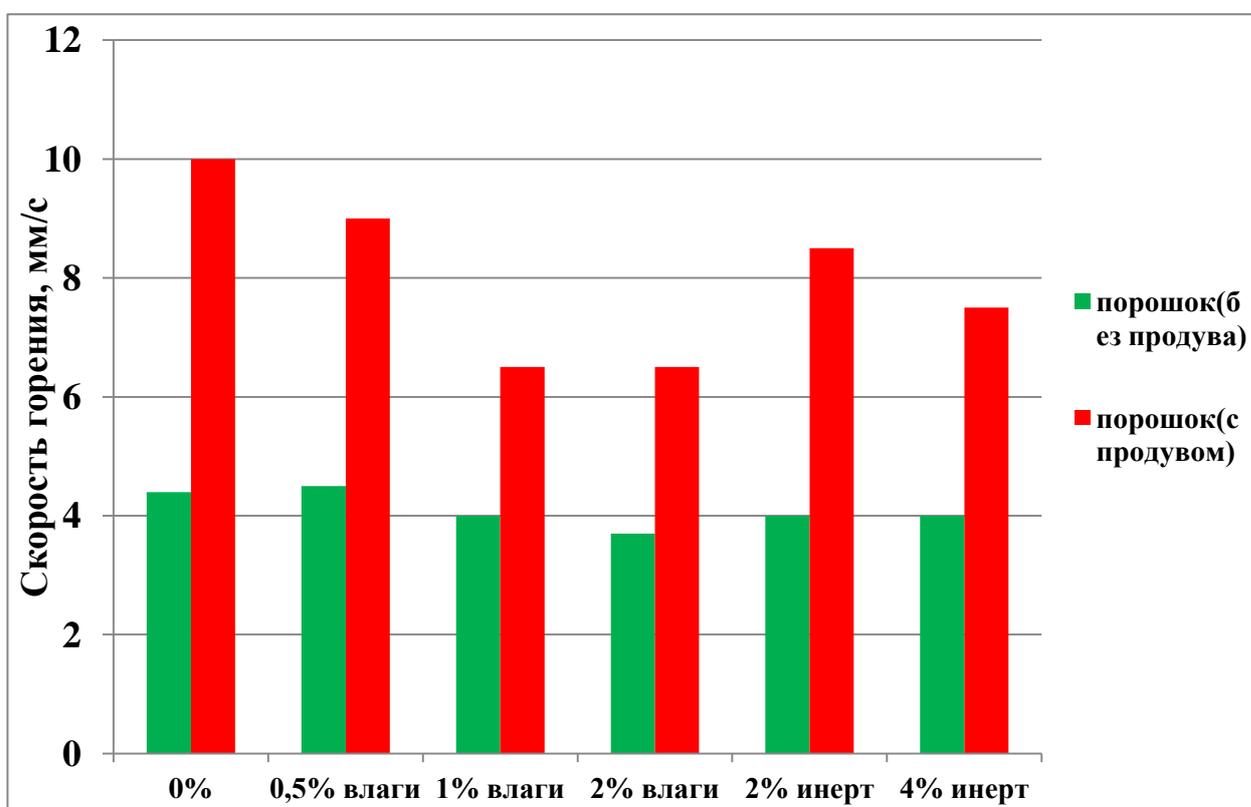


Рисунок 3.8. Скорости горения (сгорания) порошковых смесей  $Ti+0.5C$  в зависимости от условий синтеза и количества влаги в исходной смеси

Из представленных на рисунке 3.8 данных видно, что скорость горения порошковых смесей  $Ti+0.5C$  при наличии спутного потока газа, созданного за счет перепада давлений вдоль образца, всегда выше, чем при горении без

потока. Этот результат согласуется с выводами ККМГ, в соответствии с которой увеличение давления газа за фронтом горения должно приводить к увеличению скорости горения [29]. Как показали экспериментальные исследования, наличие потока газа через образец стабилизирует фронт горения: он имеет четкую границу и скорость его распространения по образцу была постоянна (см. рисунки 3.6, 3.7). Т.е. были выполнены условия для реализации конвективно-кондуктивного механизма 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  $Ti+0.5C$  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 газифицирующейся добавки, дополнительно замедляющей скорость горения.

При горении состава  $Ti+0,5C$  (как сухого, так и влажного), как и в [47], в потоке аргона происходила усадка смеси. По результатам обработки видеозаписей процесса горения было установлено, что изменение продольного размера образца (усадка) происходит за фронтом горения. Анализ проб газа, взятых из газовой магистрали после датчиков расхода и давления показал, что на этапе горения в газовой фазе присутствует аргон, что свидетельствует о проницаемости фронта горения для потока инертного

газа. Детальный анализ состава газовой фазы на масс-спектрометре показал, следующее содержание % масс. Ar – 69,8; H<sub>2</sub> – 29,1; CO – 0,01; CO<sub>2</sub> – 0,15; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – 0,15; остальное – органические примеси. Следует отметить, что наличие водорода в составе газовой смеси обусловлено его наличием в применяемом нами порошке титана. Так, химический анализ порошка титана показал содержание в нем водорода равное 0,08% по массе.

Для исследования влияния влаги в исходной смеси и условий синтеза (наличие или отсутствия продува инертным газом) на фазовый состав продуктов синтеза был проведен рентгенофазовый анализ продуктов горения порошковой смеси Ti+0.5C. Типичные рентгенограммы конденсированных продуктов реакции приведены на рисунке 3.9. Съемка производилась на медном аноде, шаг = 0,02.

Из рентгенограмм на рисунке 3.9 видно, что продукт реакции состоит из смеси 2-х фаз: карбида титана TiC<sub>x</sub> и титана Ti. Если синтез проводился без потока газа, то наличие влаги в исходной смеси приводит к тому, что относительная интенсивность пиков титана в продукте реакции увеличивается примерно в 2 раза. Этот факт свидетельствует о возросшей доли непрореагировавшего титана в продуктах горения. Следовательно, наличие влаги в исходной смеси приводит к изменению условий растекания титана и, соответственно, худшему взаимному растворению титана и карбида титана.

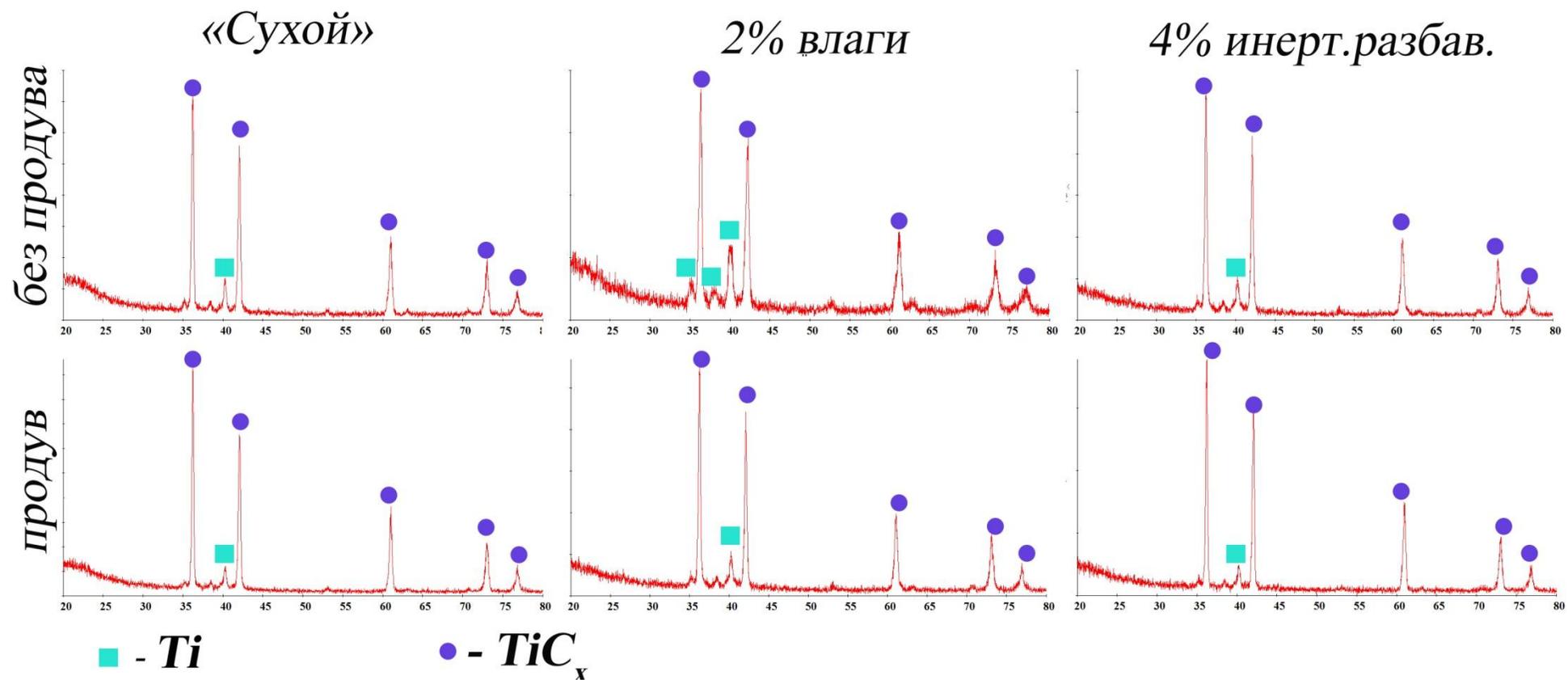


Рисунок 3.9. Рентгенограммы продуктов горения порошковой смеси Ti+0.5C.

При продуве засыпки инертным газом не зависимо от наличия или отсутствия влаги в исходной смеси получались одинаковые по фазовому составу продукты горения. Этот результат является следствием уноса вниз по потоку паров воды, которые теперь не попадают в зону реакции.

### **3.3 Влияние влажности на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза для гранулированной смеси $Ti+0.5C$**

В дальнейших исследованиях закономерностей горения смеси  $Ti+0.5C$  использовались гранулированные составы, что позволило исключить образование плохо проницаемого слоя расплава в процессе горения шихты, обеспечивающего конвективный перенос тепла и сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения. В этом случае растекание расплава под действием капиллярных сил ограничено размерами гранулы, т.к. нарушена сплошность пористой среды, что обеспечивает высокую проницаемость исходной шихты для фильтрующихся газов как в процессе горения, так и после ее остывания. Следовательно, грануляция исходной шихты должна уменьшить влияние выделяющихся примесных газов, в т.ч. паров воды, на скорость горения. Если различие скорости горения при использовании различных марок сажи связано с различным содержанием в них примесных газов, тогда грануляция также должна уменьшить влияние марки сажи на скорость горения.

На рисунках 3.10, 3.11 представлены типичные фотографии процесса горения гранулированных смесей  $Ti+0.5C$  в потоке газа при отсутствии и

наличии влаги в исходной смеси. Из рисунков 3.10, 3.11 видно, что при горении гранулированных смесей наблюдается фронт горения с отчетливой границей, что позволяет по данным видеозаписей экспериментов получать значения скорости горения с высокой точностью. Фотографии процесса горения гранулированной смеси без потока газа не приведены ввиду отсутствия видимых отличий по сравнению со случаем с продувом газом.



Рисунок 3.10. Фотография процесса горения "сухой" гранулированной шихты при продуве образца инертным газом



Рисунок 3.11. Фотография процесса горения "влажной" гранулированной шихты (содержание влаги равно 2%) при продуве образца инертным газом

Необходимо отметить, что при таких условиях синтеза (наличие перепада давлений инертного газа вдоль образца) при горении наблюдается заметная усадка образца (относительно исходной длины образца - на 15-25%). При горении "влажного" гранулированного состава в потоке газа (рисунок 3.11), в отличие от порошковой смеси того же состава при тех же условиях синтеза уже не наблюдается впереди фронта горения "муаровой" поверхности, вызванной конденсацией паров влаги, снесенных потоком газа

из зоны прогрева, на поверхности кварцевой трубки. Это можно объяснить тем, что в порошковой смеси у поверхности кварцевой трубки лучше фильтрационные характеристики, нежели в центре, а гранулированные смеси имеют высокую проницаемость по всему поперечному сечению шихты.

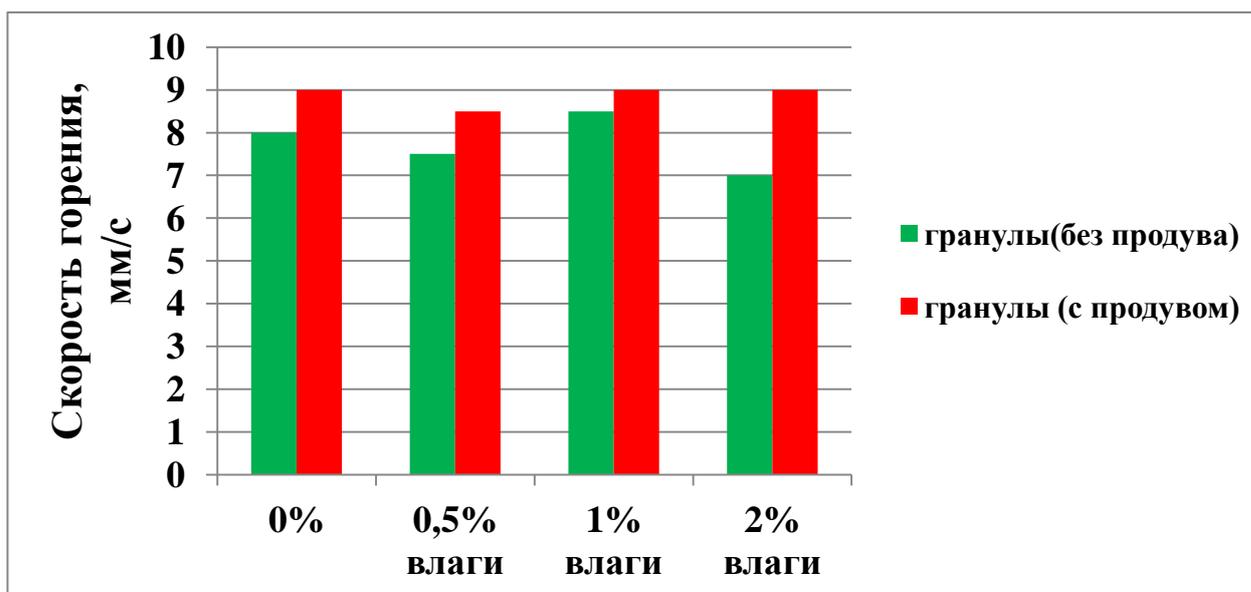


Рисунок 3.12. Скорости горения гранулированных смесей  $Ti+0.5C$  в зависимости от условий синтеза и количества влаги в исходной смеси

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 3.12. Из приведенных данных видно, что скорости горения при изменении условий синтеза меняются крайне незначительно и лежат в интервале 7-9мм/с. При этом стоит отметить, что наиболее заметные изменения скорости горения связаны в первую очередь с влиянием продува инертным газом, а не

увеличением количества влаги в исходной смеси, т.е. непосредственно сама добавка влаги в гранулированную смесь не оказывает практически никакого влияния на скорость горения (при аналогичных условиях в случае порошковых смесей скорости упали более чем в 1,5 раза - с 10 до 6мм/с). Это может являться следствием того, что длина фильтрации для примесных газов (в т.ч. паров воды) по пористому телу, имеющему большое фильтрационное сопротивление (внутри гранулы) равна 1мм, а не длине всей засыпки, как в порошковых смесях (при наших условиях - это порядка нескольких см). Этот факт способствует быстрому отводу примесных газов для гранулированных смесей. Незначительное влияние перепада давлений на скорость горения гранулированных смесей (изменения скорости составляют порядка 15-20%) по сравнению с порошковыми (изменения скорости более чем в 2 раза), как отмечалось выше, связано с тем, что отсутствует слой расплава с большим гидравлическим сопротивлением. Полученные результаты позволяют сделать вывод о сильном снижении влияния примесного газовыделения (в т.ч. паров воды) и перепада давлений на скорости горения гранулированных смесей  $Ti+0.5C$ .

Аналогичная тенденция наблюдается и при анализе продуктов синтеза при помощи рентгенофазового анализа (рисунок 3.13). По данным рентгенофазового анализа, конденсированный продукт состоит из смеси двух фаз: нестехиометрического карбида титана и титана. Причем относительная интенсивность пика титана крайне мала, (рисунок 3.13), что говорит о его

незначительном содержании в продуктах синтеза. Анализ рентгенограмм показал, что независимо от наличия или отсутствия влаги в составе исходной смеси при продуве засыпки аргоном продукты реакции являются практически идентичными.

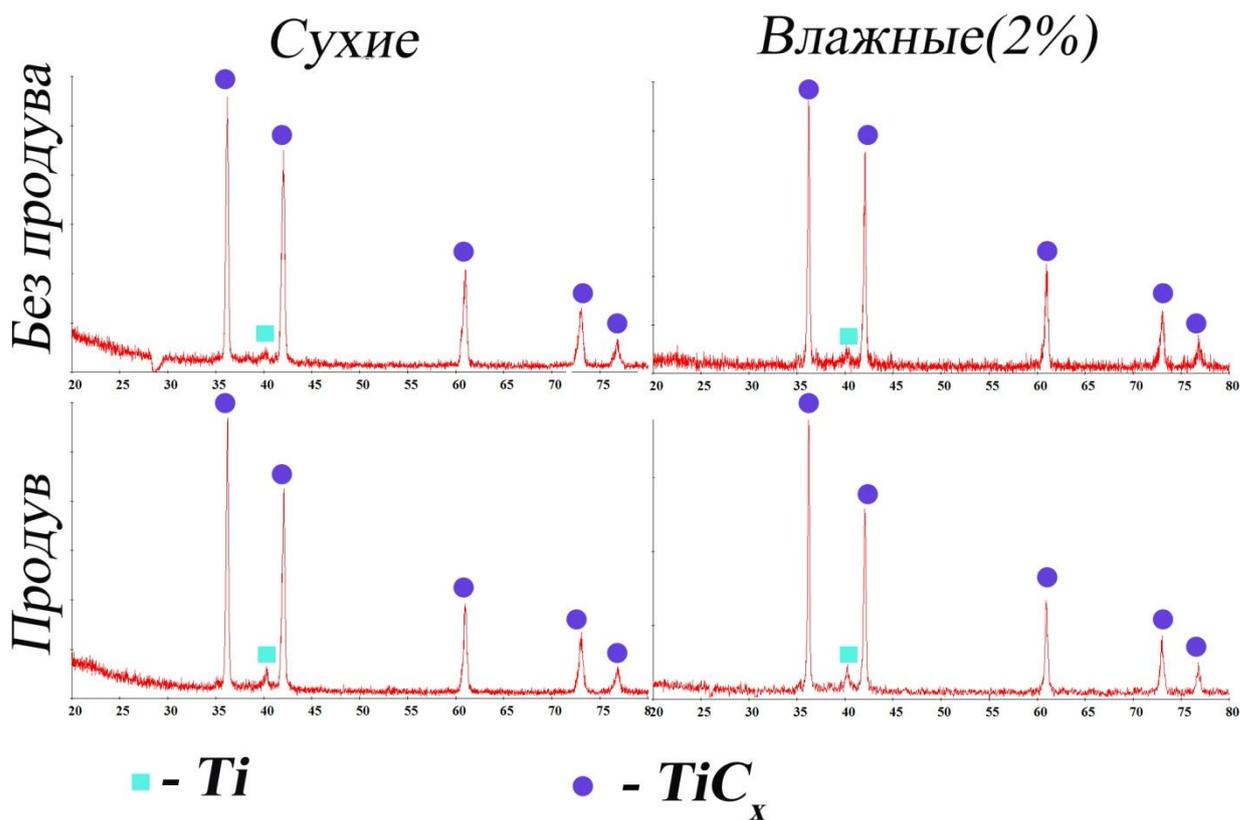


Рисунок 3.13. Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированной смеси Ti+0.5C.

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

### 3.4 Влияние гранулирования смеси $Ti+0.5C$ на скорость горения при использовании различных марок сажи.

Если предположить, что разные марки сажи отличаются друг от друга количеством адсорбированных газов, то из полученных результатов, следует, что грануляция должна уменьшать влияние марки сажи на скорость горения смеси. Для проверки этого предположения были проведена серия специальных экспериментов, в которых применялась сажа марки П-804Т вместо П-803. Скорости горения, полученные в результате экспериментов, представлены на рисунке 3.14.

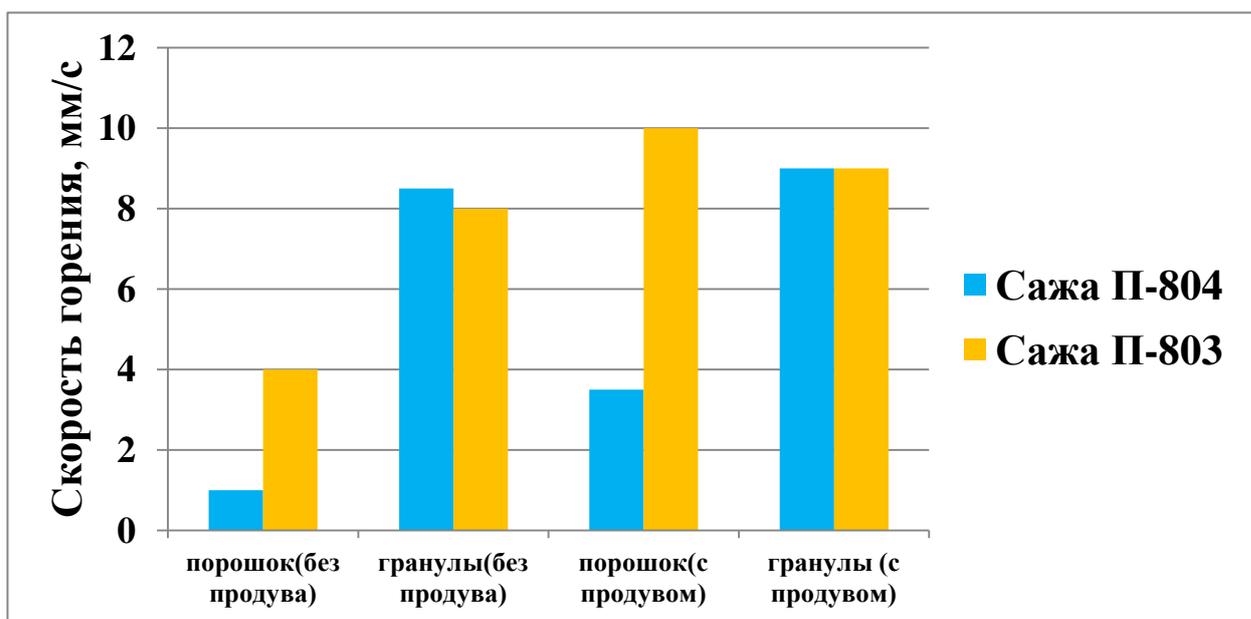


Рисунок 3.14. Скорости горения «сухих» порошковых и гранулированных смесей  $Ti+0.5C$  в зависимости от условий синтеза и применяемой марки сажи.

Как видно из приведенных данных, скорости горения порошковых смесей из разных марок сажи отличаются между собой в несколько раз как в условиях продува образца инертным газом (3,5мм/с и 10мм/с), так и в случае без продува (1мм/с и 4мм/с). В то же время, скорости горения гранулированных смесей практически не отличаются как при продуве образца аргоном (оба 9мм/с), так и при его отсутствии (8,5мм/с и 8мм/с), что подтверждает сделанное ранее предположение о снижении влияния различных марок сажи на скорости горения гранулированных составов.

### 3.5 Выводы по главе 3:

1. 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.

2. Выяснено, что продув порошковой смеси  $Ti+0.5C$  спутным потоком аргона приводит к уменьшению влияния влажности на фазовый состав продуктов горения и увеличению скорости горения.

3. Показано, что совокупность полученных экспериментальных данных можно объяснить в рамках конвективно-кондуктивной модели горения, указывающую на существенную роль расплава и примесного газовыделения в механизме распространения волны горения порошковых смесей.

## **ГЛАВА 4**

# **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАНУЛИРОВАНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ, МЕХАНИЗМ ПЕРЕДАЧИ ТЕПЛА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА СМЕСИ $Ti+0.5C$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА**

Исследования, результаты которых приведены в данной главе, проводились совместно со следующим коллективом авторов: Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г.

## 4.1 Обоснование экспериментов

Одной из задач данной диссертационной работы является доказательство принципиальной возможности получения карбонитрида титана из гранулированной смеси 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 [70]. В [71] была показана принципиальная возможность синтеза карбонитрида титана в режиме горения из порошковой смеси  $Ti+0.5C$  при давлении азота не более 2 атм. Однако, как уже было сказано ранее, возможность синтеза из порошковой смеси ограничена низкой проницаемостью шихты. Этому недостатка лишены гранулированные смеси, однако 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.

Исходные реагенты, использовавшиеся в исследованиях, описанных в данной главе, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Исходные реагенты.

Реагент	Марка	Размер частиц
сажа	П-804Т	1-2мкм
титан	ПТС	50мкм
азот	чистый	
аргон	повышенной чистоты	
поливинилбутираль		
спирт этиловый		

Результаты исследований по горению "сухих" порошковых и гранулированных систем  $Ti+0.5C$ , приведенные в предыдущей главе (см. рисунки 3.8 и 3.12), показали, что скорости горения гранулированных систем в разы превышают скорости горения порошковых систем того же состава при тех условиях синтеза. Оказалось, что замена аргона на азот приводит к увеличению скорости горения гранулированной шихты почти в 2 раза, до 16,5мм/с. 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 [71]. 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 4.1.

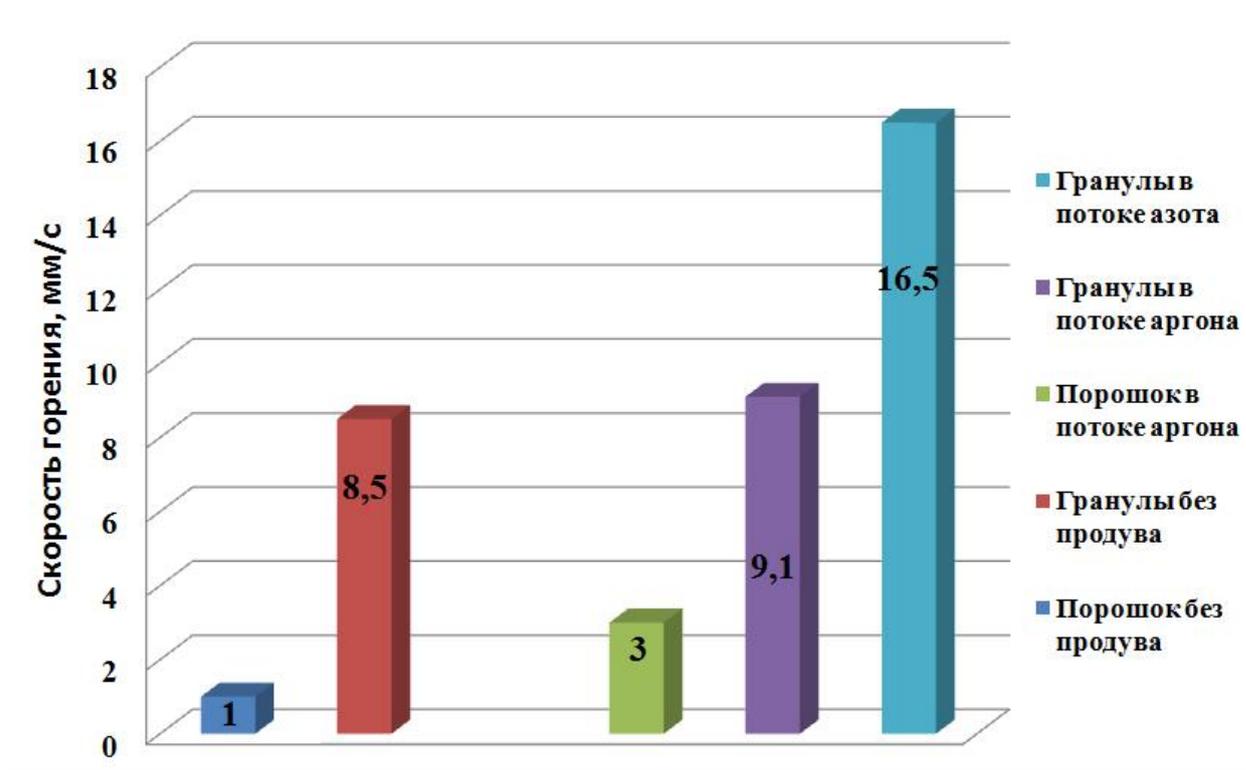


Рисунок 4.1. Зависимости скоростей горения гранулированного и порошкового составов от наличия или отсутствия и величины потока газа

#### 4.2 Исследование влияния добавки поливинилбутираля и смешения в жидкой фазе на скорость горения

Как видно из приведенных на рисунке 4.1 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 стала 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 химический 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 поливинилбутирала) и перетиралась, благодаря чему внутри гранулы может увеличиваться площадь контакта, а смешение реагентов становится более однородным. Для установления того, может ли добавка поливинилбутирала или более тщательное смешение в процессе грануляции приводить к повышению скорости горения в 8,5 раз была проведена серия специальных опытов.

Для выяснения влияния добавки поливинилбутирала на скорость горения смеси  $Ti+0.5C$  к исходной порошковой шихте добавили порошок поливинилбутирала в таком же массовом соотношении, как и при грануляции (~1%масс.). После этого полученная смесь смешивалась в течение 15 минут в смесителе типа "пьяная бочка". Эксперименты проводились на установке по стандартной методике, описанной в главе 2, без продува газом. Полученная в результате обработки видеозаписей опытов скорость горения данного состава оказалась равной 0,4мм/с. Следовательно, добавка поливинилбутирала к порошковой смеси  $Ti+0.5C$  приводит не к повышению, а, наоборот, к понижению скорости горения и не является

причиной высоких скоростей гранулированных смесей. Этот результат находит свое объяснение в рамках конвективно-кондуктивной модели горения, когда газифицирующаяся перед фронтом горения [29, 49] добавка приводит к уменьшению скорости горения.

Для выявления влияния смешения в жидкой фазе на скорость горения порошковой смеси  $Ti+0.5C$  были проведены специальные опыты по смешению титана и сажи в этиловом спирте. Отношение массовой доли спирта к массе порошковой смеси было такое же, как при изготовлении гранул. При смешении в спирте происходит разрушение конгломератов частиц сажи, что обеспечивает более высокое значение площади контакта между частицами титана и сажи. После высыхания такая смесь горит без потока газа со скоростью 4мм/с. Из полученных данных можно сделать вывод, что более однородное смешение порошков титана и сажи в спирте хоть и приводит к увеличению скорости горения порошковой смеси, 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 передачи тепла в волне горения за счет грануляции состава.

### 4.3 Исследование влияния конвективного теплообмена

Дальнейшее исследование было направлено на изучение вклада различных механизмов передачи тепла между гранулами при горении состава. Известны три механизма передачи тепла: кондуктивный, конвективный и излучение. 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.

Для исследования влияния конвективного теплопереноса фильтрующимся газом засыпка разделялась на две части специальным узлом (рисунок 4.2) для исключения кондуктивного контакта между верхней и нижней частями засыпки.



Рисунок 4.2. Схема узла разделяющего на две части гранулированную засыпку

Поджиг осуществлялся вольфрамовой спиралью с верхней части засыпки. Масса верхней части смеси была равна 4 г, масса нижней — 2 г (рисунок 4.3). В результате проведенных экспериментов получены следующие данные: при отсутствии продува газом сгорала только верхняя часть засыпки. При горении смеси в потоке аргона, созданного за счет перепада давлений, результат был аналогичным. При горении смеси в потоке азота, созданного за счет такого же перепада давлений, сгорала как верхняя, так и нижняя часть засыпки. Следует отметить, что согласно термодинамическим расчетам, проведенным с помощью компьютерной программы «Thermo», температура горения ( $T_{calc}$ ) смеси  $Ti + 0.5C$  в среде азота примерно в два раза выше, чем в инертном газе (см. таблицу 4.2), что может служить причиной поджигания нижней части. Для проверки этой гипотезы в верхнюю часть засыпки поместили гранулы состава  $Ti+C$ , которые, согласно термодинамическим расчетам, имеют температуру горения (см. таблицу 4.2) [20, 31], близкую к температуре горения смеси  $Ti+0.5C$  в азоте. Эксперименты показали, что в потоке аргона сгорала только верхняя часть засыпки, в то время как при горении смеси в потоке азота сгорали и верхняя, и нижняя части засыпки.

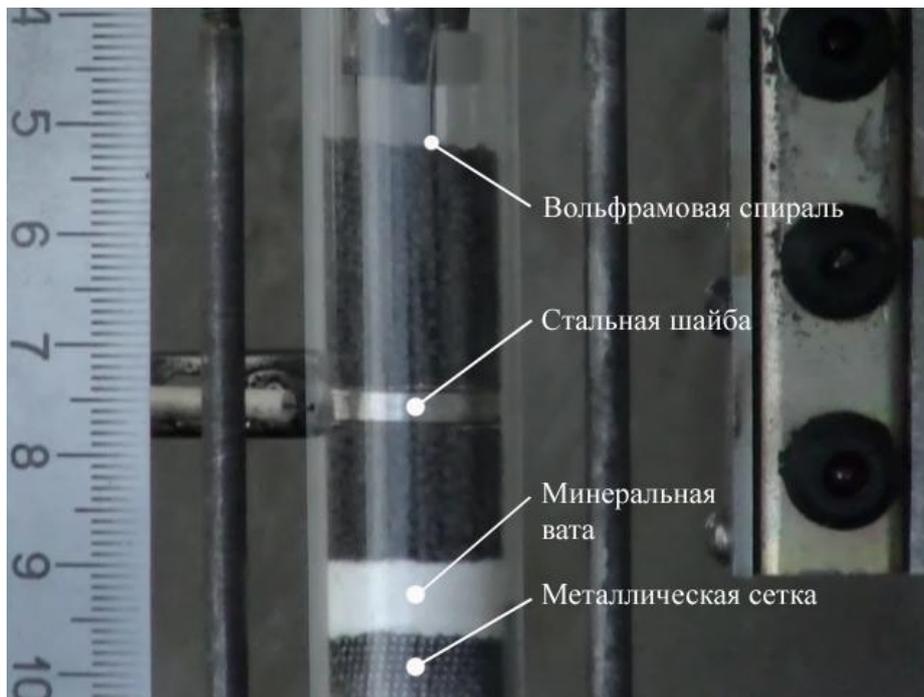


Рисунок 4.3. Фотография помещенных в кварцевую трубку гранул, разделенных на две части стальной шайбой

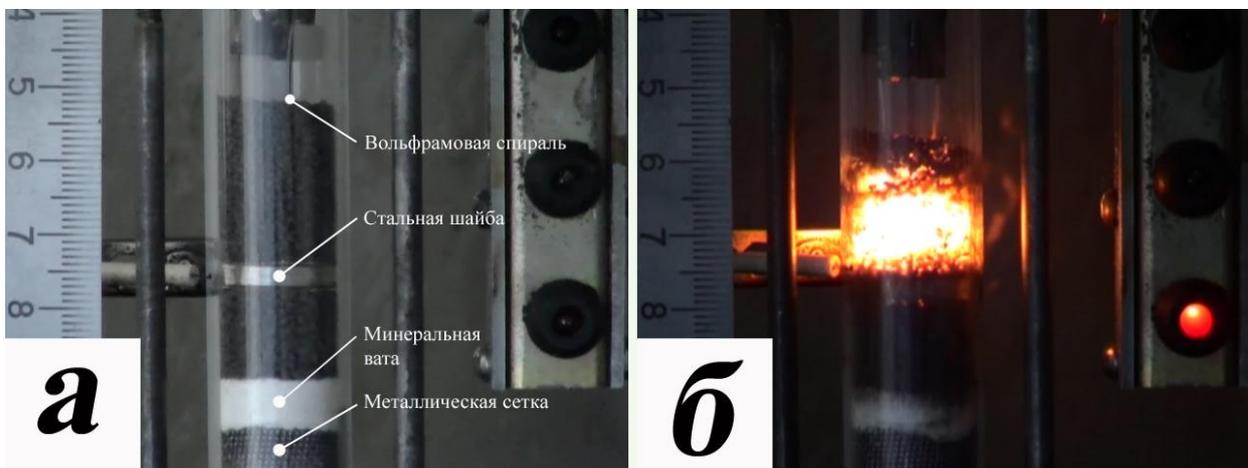


Рисунок 4.4. Фотографии исходной и горячей гранулированной смеси  $Ti+0.5C$ , разделенной на 2 части стальной шайбой в потоке аргона: а - исходная смесь перед синтезом, б - сразу по окончании горения (нижняя часть засыпки не сгорела)

Таблица 4.2. Расчетная адиабатическая температура горения смесей  
 $T_{calc}$ , °C

Ti+0.5C	1944
Ti+0.5C в азоте	3173
Ti+C	3017

Из полученных данных следует, что в наших условиях поток аргона, фильтрующийся через сгоревшую часть образца не способен обеспечить необходимые условия для воспламенения нижней части засыпки. Анализ данных указывает, что в потоке азота воспламенение нижней части засыпки может происходить при более низкой температуре, чем в потоке аргона. Имеющиеся в литературе данные подтверждают это предположение. Так, температура воспламенения порошка титана в азоте составляет 882°C и совпадает с температурой фазового перехода ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) в титане [75, 76]), тогда как температура воспламенения смеси порошка титана с сажей, согласно данным [77], равна температуре плавления титана ( $T_{пл} = 1660^\circ\text{C}$  [75]). Следовательно, воспламенение нижней части засыпки происходит за счет нагрева гранул потоком газа, фильтрующимся через горячие продукты синтеза 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 следующие расчеты.

Проведем приближенный анализ процесса распространения волны горения по пористому веществу при спутной фильтрации инертного газа. При записи системы уравнений, описывающих такой процесс, будем полагать, что температура газа и пористого тела совпадают, потери тепла в окружающую среду пренебрежимо малы, превращение описывается кинетикой нулевого порядка, продукты реакции конденсированные, размер образца намного больше размеров зоны прогрева, скорость реакции при начальной температуре пренебрежимо мала. Система уравнений, описывающая такой процесс имеет вид:

$$\varepsilon_g \rho_g c_g \left( \frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_g \lambda_g \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \alpha_0 S_c (\theta - T) + Q \varepsilon_g \rho_g \eta \cdot W$$

$$(c_s \rho_s + c_g \rho_g) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - c_g G \frac{\partial T}{\partial x} + W(T, \eta); \quad (4.1).$$

$$\frac{\partial(G)}{\partial x} = 0; \quad (4.2)$$

$$\rho_s \frac{\partial \eta}{\partial t} = W; \quad W = k_0 \exp(-E / (RT)) F(\eta); \quad (4.3)$$

$$F(\eta) = 1, \text{ если } \eta < 1, \quad F(\eta) = 0 \text{ если } \eta > 1;$$

В системе координат, связанной с фронтом, система (1) – (3)

принимает вид:

$$U_c (c_s \rho_s + c_g \rho_g) \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c_g G_0 \frac{dT}{dx} + QW(T, \eta); \quad (4.4).$$

$$\frac{d(G)}{dx} = 0; \quad (4.5)$$

$$U_c \rho_s \frac{d\eta}{dx} = W; \quad W = k_0 \exp(-E/(RT))F(\eta); \quad (4.6)$$

$$F(\eta) = 1, \text{ если } \eta < 1, \quad F(\eta) = 0 \text{ если } \eta > 1;$$

Систему (4.4) – (4.6) надо анализировать со следующими граничными условиями:

$$x = -\infty : T = T_{in}; \quad \eta = 0; \quad G = -G_0; \quad \theta = 0; \quad x = \infty : T = T_c, \quad \eta = 1, \quad G = -G_0 \quad (4.7)$$

Здесь:  $T$  - температура;  $x$  - пространственная координата;  $t$  – время;  $\eta$  – глубина превращения исходного вещества в продукт, которая характеризует текущее содержание горючего в пористой среде по отношению к начальному;  $G$  – массовый поток газа,  $W$  - скорость реакции,  $\rho_g$  - плотность газа;  $c_g$  - теплоемкость газа;  $c_s, \rho_s$  - теплоемкость и плотность пористого вещества;  $Q$  - тепловой эффект реакции на единицу массы пористого вещества;  $\lambda$  - эффективный коэффициент теплопроводности;  $E, k_0$  - энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T_{in}, T_c$  - исходная температура пористого вещества и температура горения,  $U_c$  - скорость фронта горения.

Складывая (4) и (6), и интегрируя полученное уравнение от  $-\infty$  до  $+\infty$ , с учетом (5) получим:

$$T_c = T_{in} + \frac{Q}{c_s (1 - c_g G_0 / U_c c_s \rho_s)} = T_{in} + \frac{Q}{c_s (1 - U_{cool} / U_c)}, \quad (4.8)$$

где скорость фронта конвективного охлаждения конденсированных продуктов реакции  $U_{cool}$  потоком втекающего газа  $G_0$  равна:  $U_{cool} = c_g G_0 / c_s \rho_s$ .

Как видно из выражения (8) температура во фронте такой волны существенно зависит от отношения  $U_{cool}/U_c$  и превышает адиабатическую температуру горения. Для малых значений  $U_{cool}/U_c$ , характерных для небольших расходов газа, выражение (8) можно разложить в ряд. Ограничиваясь первым членом разложения, для  $T_c$  имеем:

$$T_c \approx T_{in} + \frac{Q}{c_s}(1+U_{cool}/U_c) \quad (4.9)$$

Сравним расчетные значения  $U_{cool}$  и экспериментальные  $U_c$ .

В предположении о полном прогреве гранул до температуры газового потока вычислим скорость волна нагрева гранулированной шихты потоком фильтрующегося газа [78]:

$$U_{cool} = \frac{G_0 c_g}{c_s \rho_s}, \quad (4.10)$$

где  $G_0$  - величина потока газа, кг/(м<sup>2</sup>·с),  $c_g$  - теплоемкость газа, Дж/(кг·К),  $c_s$  - теплоемкость смеси Ti+0.5C, Дж/(кг·К),  $\rho$  - средняя плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>.

Если полученное значение, вычисленное по формуле (4.10), окажется много меньше наблюдаемой в эксперименте скорости горения, это будет означать, что поток газа не может обеспечить скорость распространения волны горения, наблюдаемую в эксперименте. Такую скорость горения газовый поток может обеспечить в том случае, если к моменту воспламенения гранул будет прогрет только поверхностный слой,

контактирующий с газовым потоком. Этот факт формально соответствует уменьшению  $\rho_s$  в формуле (4.10)

Исходные данные для расчетов:

$$\text{скорость горения } U_c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ м/с},$$

$$\text{величина потока газа } G_0 = 0,92 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}},$$

$$\text{удельная теплоемкость азота } c_g = 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}},$$

$$\text{удельная теплоемкость смеси Ti+0.5C } c_s = 5,4 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}},$$

$$\text{насыпная плотность гранулированной смеси } \rho_s = 0,8 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3},$$

$$\text{плотность гранул } \rho_{gp} = 1,7 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3},$$

$$\text{средний диаметр гранул } d_{gp} = 10^{-3} \text{ м}.$$

Подставляя исходные данные в (4.10) получаем значение  $U_{cool} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ , что намного меньше значения  $U_c$ . Следовательно, прогревается не вся гранула, а лишь поверхностный слой толщиной  $d$ . Возможность прогрева только поверхностного слоя не противоречит основным допущениям теории конвективного теплообмена, т.к. гранулы являются пористыми телами и, соответственно, имеют низкое значение коэффициента температуропроводности ( $a \sim 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Определим, при каком значении  $d$  скорость нагрева потоком газа будет равна скорости горения. Для этого приравняем  $U_{cool}$  и  $U_c$

$$U_{cool} = U_c \quad (4.11)$$

Для определения зависимости  $U_{конв}$  от  $d$  проведем ряд промежуточных вычислений. Вычислим удельную поверхность гранулированной шихты при заданном размере гранул

$$S_{y\partial} = N \cdot S_{нов} , \quad (4.12)$$

где  $N$  - количество частиц (гранул) в единице объема,  $S_{нов}$  - площадь поверхности одной гранулы.

$$S_{нов} = \pi \cdot d^2 \quad (4.13)$$

$$N = \frac{\rho_s}{m_{gp}} , \quad (4.14)$$

где  $m_{gp}$  - масса одной гранулы, которая в свою очередь равна

$$m_{gp} = \rho_{gp} \frac{1}{6} \pi d_{gp}^3 \quad (4.15)$$

Подставляя (4.14) в (4.15), получим

$$N = \frac{6\rho_s}{\pi\rho_{gp} d_{gp}^3} \quad (4.16).$$

Для наших экспериментов численное значение  $N = 9 \cdot 10^8 \text{ м}^{-3}$  или 900 частиц в  $1\text{см}^3$ .

Далее подставим (4.13) и (4.16) в (4.12) и получим выражение для  $S_{y\partial}$  :

$$S_{y\partial} = \frac{6\rho_s}{\rho_{gp} d_{gp}} , \quad (4.17)$$

которое для наших экспериментов равно  $S_{y\partial} = 2,8 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$  или  $28\text{см}^2$  на  $1\text{см}^3$ .

В выражении (4.10) для  $U_{\text{конв}}$  заменим  $\rho_k$  на  $\rho_{\text{прогр}}$ , где  $\rho_{\text{прогр}}$  - величина, равная массе прогретого потоком газа исходного вещества в единице объема. Значение  $\rho_{\text{прогр}}$  вычисляется по следующей формуле:

$$\rho_{\text{прогр}} = S_{\text{уд}} \cdot d \cdot \rho_{\text{зр}} \quad (4.18),$$

с учетом (4.17):

$$\rho_{\text{прогр}} = 6\rho_s \frac{d}{d_{\text{зр}}} \quad (4.19)$$

Тогда (4.10) переписывается в виде

$$U_{\text{cool}} = \frac{G_0 c_g}{6c_s \rho_s} \frac{d_{\text{зр}}}{d} \quad (4.20)$$

Подставим (4.20) в (4.11):

$$U_c = \frac{G_0 c_g}{6c_s \rho_s} \frac{d_{\text{зр}}}{d}$$

Откуда получим выражение для  $d$

$$d = \frac{G_0 c_g}{6c_s \rho_s} \frac{d_{\text{зр}}}{U_c} \quad (4.21)$$

Вычисленное значение в наших экспериментах  $d$  :

$$d = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м или } 18 \text{ мкм.}$$

Полученное значение меньше размера частиц  $d_q$  наиболее крупного реагента - титана, которое составляет 50 мкм. Если предположить, что для воспламенения толщина слоя прогрета должна быть не меньше, чем диаметр частицы титана, то из этого предположения следует, что поток газа обдувает

не всю поверхность гранул, а лишь какую-то часть, т.е. существуют так называемые области застоя, характерные для насыпных составов. Эффективная доля поверхности  $k$ , которая обдувается газом будет равна отношению  $d$  к  $d_q$ :

$$k = \frac{d}{d_q} \quad (4.22)$$

и равна 0,36.

На основании проведенных экспериментальных исследований распространения фронта горения в засыпке из гранулированной шихты, а также проведенных расчетов, 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 (3300<sup>0</sup>С см. табл.1) и попадая в холодную часть засыпки нагревает поверхность гранул до температуры фазового перехода ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) в титане (882<sup>0</sup>С). В соответствии с [75, 76] это приводит к активному взаимодействию титана с азотом и выделению большого количества тепла.

На поверхности гранул развивается высокая температура, что приводит к инициированию реакции  $Ti+0.5C$ . Фронт этой реакции распространяется внутрь гранулы, в результате чего начинается интенсивное газовыделение из гранулы. Как уже отмечалось выше, источником примесного газовыделения является как титан, в котором по данным химического анализа содержится

0.08 масс.% водорода [71, 79], так и продукты разложения поливинилбутираля. Поэтому, пока фронт реакции  $Ti+0.5C$  не дойдет до центра гранулы, примесный газ препятствует проникновению азота внутрь гранулы. После сгорания гранулы 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 азота [71]. В последнем случае, ведущей реакцией является реакция карбидизации, а азотирование полупродукта происходит во втором фронте (рисунок 4.5). 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, т.е. появление мезо уровня.

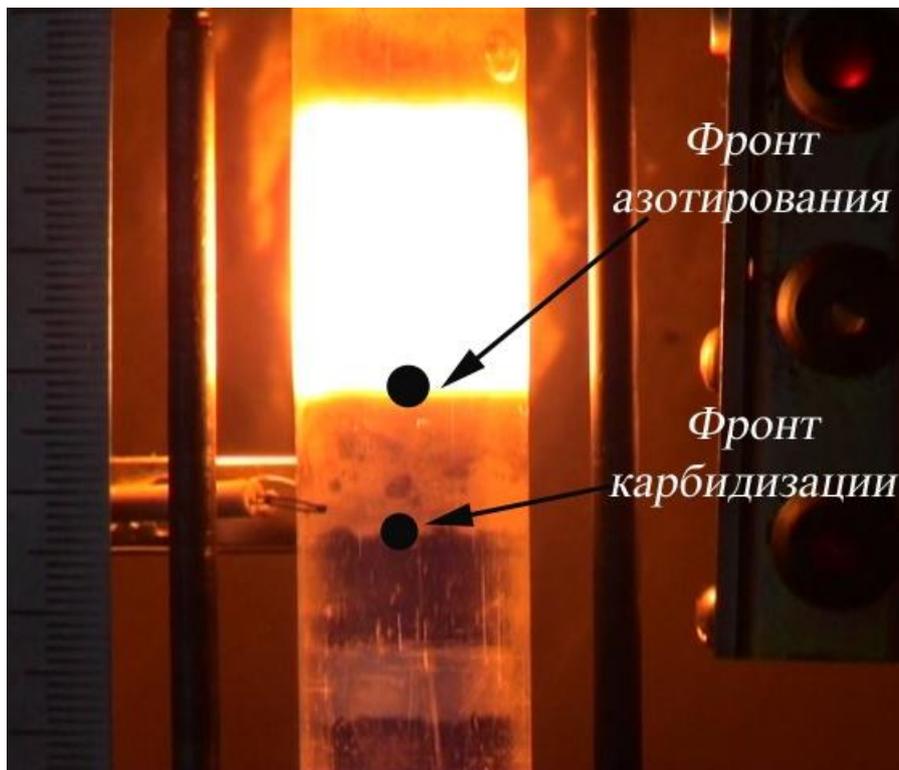


Рисунок 4.5. Фотография горения порошковой смеси  $Ti+0.5C$  в спутном потоке азота.

#### **4.4 Исследование влияния лучистого теплообмена на закономерности распространения волны горения**

Для исследования влияния лучистого теплопереноса были проведены специальные эксперименты: засыпка также разделялась на две части стальной шайбой (рисунок 4.2) для исключения кондуктивного контакта между верхней и нижней частями засыпки, а для изменения условий лучистого теплообмена горячей смеси с внешней части пробирки устанавливался экран из никелевой фольги толщиной 0.25мм (рисунок 4.6), выполнявший роль отражателя излучения.

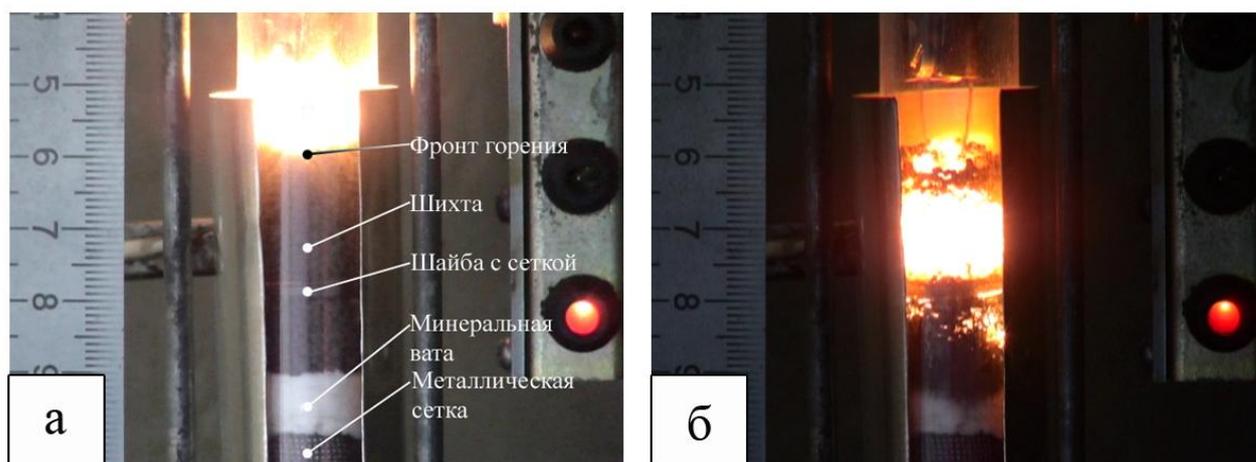


Рисунок 4.6. Фотография процесса горения разделенной на две части металлической шайбой смеси в потоке аргона ( $P_{\text{верх.торец}} = 2\text{атм.}$  и  $P_{\text{нижнего}} = 1\text{атм.}$ ). С внешней части пробирки установлен экран из никелевой фольги. (а) – горение верхней части засыпки, (б) – горение нижней части засыпки.

Было установлено, что при горении гранулированной смеси состава  $\text{Ti}+0.5\text{C}$  в потоке аргона сгорает как верхняя, так и нижняя часть засыпки (рисунок 4.6). Необходимо отметить, что без экрана из фольги нижняя часть засыпки не воспламенялась, даже если верхняя часть пробирки была заполнена гранулами состава  $\text{Ti}+\text{C}$ , имеющими более высокую расчетную температуру горения по сравнению с составом  $\text{Ti}+0.5\text{C}$  (см. таблицу 4.2). Из полученных данных можно сделать вывод о том, что установка отражающего экрана приводит к значительному уменьшению теплотерь и, как следствие, росту температуры горения смеси по сравнению со случаем без установленного экрана. За счет этого фильтрующийся через сгоревшую часть засыпки аргон нагревается до более высоких температур и способен нагреть

поверхность гранул в нижней части засыпки до температуры инициации реакции титана с сажей.

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 экран из никелевой фольги толщиной 0.25мм. Оказалось, что установка экрана оказывает существенное влияние на величину скорости горения смеси в потоке аргона: скорость горения с 9.1 до 16.7 мм/с. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о заметном влиянии теплообмена излучением на закономерности горения гранулированной шихты.

Следует отметить, что для порошковой смеси состава  $Ti+0.5C$  установка экрана из никелевой фольги к заметному увеличению скорости горения не приводила, что свидетельствует о незначительном влиянии лучистых теплопотерь на закономерности горения порошковой смеси. Такие кардинальные различия связаны с более высокой оптической прозрачностью гранулированной шихты по сравнению с порошковой смесью ввиду более крупного размера частиц (гранул).

#### 4.5 Анализ продуктов синтеза

Для выяснения, получается карбонитрид титана при горении смеси  $Ti+0.5C$  в потоке азота, были проведены рентгенофазовый и химический анализы.

Данные химического анализа по содержанию азота в продуктах реакции приведены в таблице 4.3. Как видно из результатов анализа, необходимая для получения карбонитрида титана  $TiC_{0.5}N_{0.5}$  степень азотирования (~11% массовых) не достигается ни при горении порошковой, ни при горении гранулированной смесей, хотя, согласно теории фильтрационного горения [78], азотирование должно быть полным, т.к. за время эксперимента азот к образцу подводится в избытке и, согласно графику расхода (рисунок 4.7), снятому с датчика расхода газа, располагающегося на выходе из реактора (рисунок 2.8), большая часть подводимого азота потребляется. При этом довольно неожиданным результатом оказался тот факт, что, хотя, степени азотирования порошковой и гранулированной смесей как видно из таблицы 4.3 сопоставимы и различаются между собой всего на 10%, азотирование гранулированной шихты оказалось ниже, чем у порошковой. Ведь одно из главных преимуществ гранулированной шихты перед порошковой – высокая газопроницаемость и, как следствие, лучший подвод газа (в данном случае азота) к реагентам на всей длине засыпки. Более низкую степень азотирования гранул по сравнению с порошком можно объяснить фильтрационными затруднения для азота внутри самих гранул ввиду их более высокой плотности

по сравнению с порошковой смесью насыпной плотности. (см. таблицу 2.2):  
 $1,7\text{г/см}^3$  против  $1\text{г/см}^3$ .

Таблица 4.3. Данные химического анализа по содержанию азота в продуктах реакции (массовые %)

Тип смеси	Порошковая	Гранулированная
Степень азотирования	10	9

Данные рентгенофазового анализа продуктов синтеза порошковой и гранулированной смесей  $\text{Ti}+0.5\text{C}$  в потоке азота приведены на рисунке 4.8. На рисунке представлены первые 2 пика из рентгенограмм, чего достаточно для качественного анализа. На рисунке дополнительно проведены вертикальные линии, положение которых соответствует положению первых двух пиков карбида и нитрида титана  $\text{TiC}$  и  $\text{TiN}$ . Как видно из рисунка 4.8, 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 смесь карбонитридов титана различного состава, также в небольшом количестве присутствуют фазы карбид и нитрид титана. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что возможен синтез карбонитридов титана из порошковой и гранулированной смесей  $\text{Ti}+0.5\text{C}$  в потоке азота в режиме горения при давлении газа не более 2 атм.

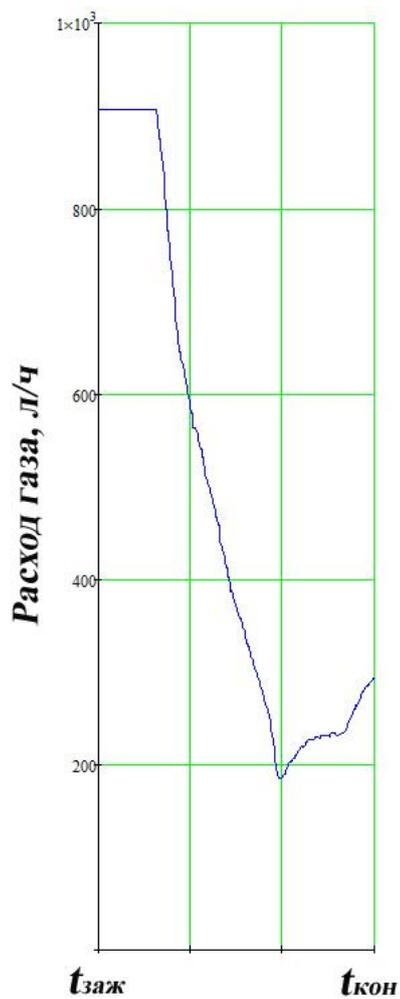


Рисунок 4.7. График расхода азота на выходе из установки во время распространения волны горения. Участок с момента зажигания смеси ( $t_{зж}$ ) до момента, когда фронт доходит до нижнего края засыпки ( $t_{зж}$ ).

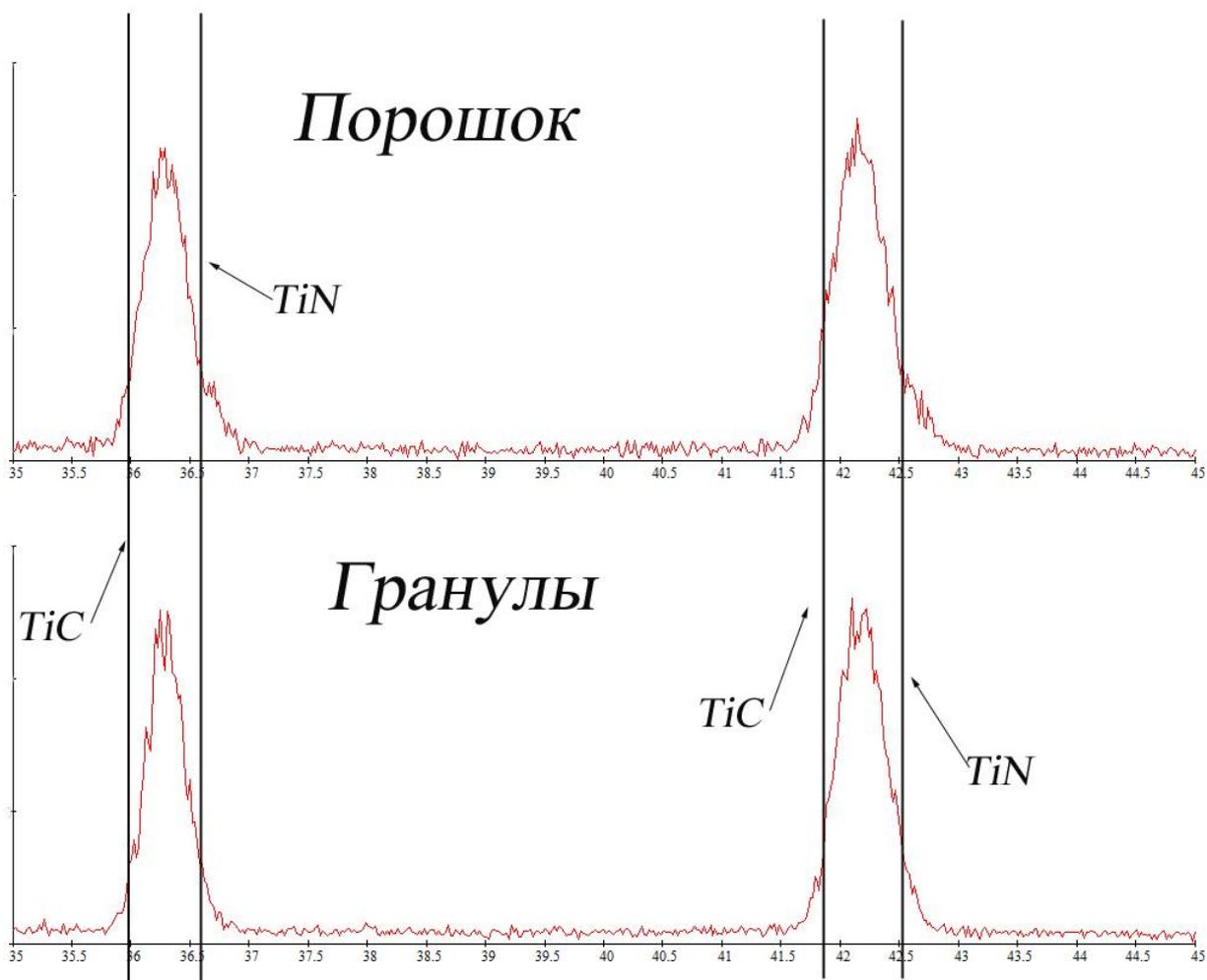


Рисунок 4.8. Рентгенограммы продуктов синтеза порошковой и гранулированной смеси  $Ti+0.5C$  в потоке азота.

#### 4.6 Выводы по главе 4

1. Показано, что добавка поливинилбутираля и дополнительное смешение в жидкой фазе не объясняет разницы в скоростях горения между порошковыми и гранулированными смесями  $Ti+0,5C$ .

2. 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.

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

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

5. Показано, что при горении гранулированной смеси  $Ti+0.5C$  в потоке азота при давлении не более 2 атм. образуется карбонитрид титана.

## **ГЛАВА 5**

# **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ $Ti+TiC$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА**

Исследования, результаты которых приведены в данной главе, проводились совместно со следующим коллективом авторов: Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Ковалев И.Д.

## 5.1 Обоснование экспериментов.

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 было предложено описание процесса распространения волны горения в спутном потоке азота в гранулированной шихте. Однако, ни в случае порошковой, ни в случае гранулированной смесей не была достигнута полная степень азотирования (для получения продукта с формулой  $TiC_{0.5}N_{0.5}$  она составляет 11% массовых), хотя согласно теоретическим представлениям азотирование должно быть полным, т.к. за время синтеза азот подводится к смеси в избытке. В то же время из литературных источников известно, что при горении смеси  $Ti+0.5C$  сначала образуется карбид титана и жидкий титан, а затем проходит их взаимодействие (гомогенизация) с образованием продукта  $Ti_2C$  [70]. Исходя из этого, можно предположить, что, несмотря на низкий коэффициент диффузии  $TiC$  в жидком титане, процесс гомогенизации частично успевает пройти до начала азотирования смеси и может являться причиной неполной степени азотирования продуктов синтеза смеси  $Ti+0.5C$  в потоке азота. С целью 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, для выяснения принципиальной возможности получения карбонитрида титана, из гранулированной и порошковой шихты TiC+Ti в режиме горения 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:



где (s) - твердое, (l) - жидкое состояние.

Исследования закономерностей горения проводились как для порошковых, так и для гранулированных смесей TiC+Ti в спутном потоке азота. Причем карбид титана применялся двух фракций - мелкий и крупный (таблица 5.1). Необходимо отметить более высокую плотность гранул из смеси TiC+Ti из мелкого карбида титана по сравнению с гранулами из смеси Ti+0.5C: плотность возросла в 2 раза до 3,8г/см<sup>3</sup>. Пористость составляет всего 20%, что, согласно теоретическим представлениям должно уменьшить проницаемость гранул.

Использовавшиеся в этой части работы реагенты и их характеристики приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Характеристики исходных реагентов.

Название	Марка	Размер частиц
Титан	ПТС	40-60 мкм
Сажа	П-803	1-2 мкм
Карбид титана	Мелкий (ИСМАН)	1-15 мкм
	Крупный (ИСМАН)	15-120 мкм
Азот	чистый	
4% спиртовой раствор поливинилбутираля		

Эксперименты по сжиганию смеси проводились по методике, описанной в главе 2. Исследуемая смесь засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку, внешний Ø 19мм, Н=90мм; толщина стенок - 1мм, на подложку из минеральной. Сигналы от датчиков расхода и давления, светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа, через АЦП фирмы L-card L-154, в режиме

реального времени поступали в компьютер. Инициирование процесса горения осуществлялось вольфрамовой спиралью с верхнего торца засыпки. Процесс горения с помощью цифровой видеокамеры Sony DCR-НС96Е записывался непосредственно в память компьютера.

Для исключения усадки исходной смеси в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом проводилась продувка засыпки потоком аргона при давлении с верхнего торца равном 2атм, а на нижнем торце давление было равно 1 атм. Также, продув исходной смеси аргоном позволял экспериментально определить коэффициент газопроницаемости исходной засыпки.

Измеренные значения коэффициента газопроницаемости (в Дарси) исходных смесей TiC+Ti представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Коэффициенты газопроницаемости смесей TiC+Ti, Дарси.

Тип смеси	мелкий TiC	крупный TiC
Порошковая	$\cong 0$ (не горит!)	3,5 ÷ 4
Гранулированная	7 ÷ 9	10 ÷ 13

Для сжигания, использовались засыпки высотой  $44 \pm 3$  мм. При такой высоте засыпки, в зависимости от используемой шихты (мелкий или крупный карбид титана, порошок или гранулы), масса навески варьировалась в пределах от 8 до 22г. Наибольшая масса засыпки соответствует

порошковой смеси  $TiC+Ti$  из мелкого карбида титана, наименьшая - гранулированной смеси  $TiC+Ti$  из крупного карбида титана.

## **5.2 Исследование закономерностей горения порошковой и гранулированной смесей $TiC+Ti$ из мелкого карбида титана.**

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. Возможно, это было связано с очень низкой проницаемостью засыпки (см. таблицу 5.2) и, как следствие, малым потоком азота через смесь.

В то же время гранулированная смесь того же состава, в отличие от порошковой, оказалась способна к горению в потоке азота. В экспериментах наблюдалась четкая граница фронта горения, что позволяло вычислять его скорость обычным способом по зависимости положения фронта от времени. Фотография процесса горения гранулированной шихты из мелкого карбида титана представлена на рисунке 5.1.

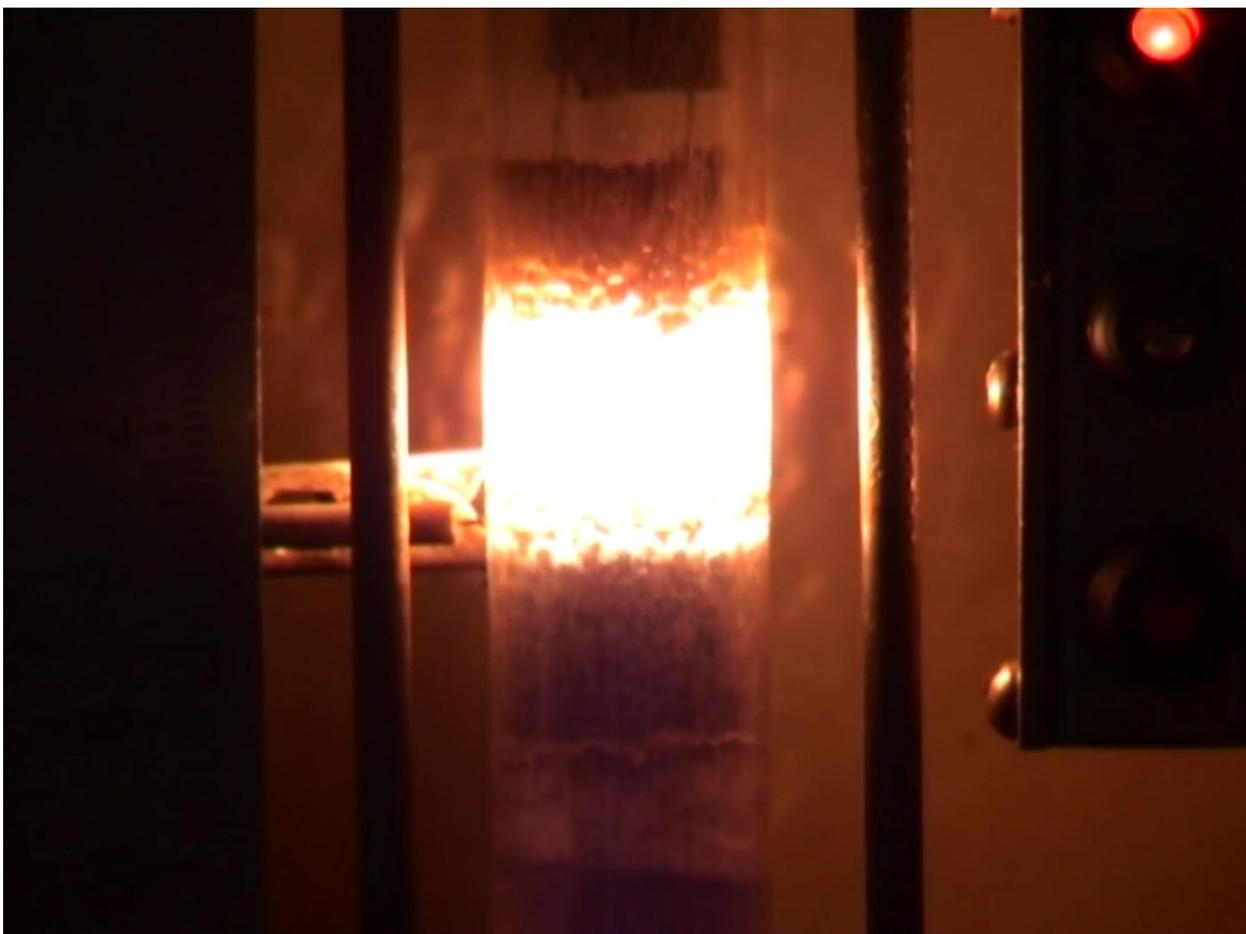


Рисунок 5.1. Фотография процесса горения гранулированной смеси  $TiC+Ti$  из мелкого карбида титана в спутном потоке азота при перепаде давлений в 1 атм.

При этом необходимо отметить более высокую плотность гранул из смеси  $TiC+Ti$  из мелкого карбида титана по сравнению с гранулами из смеси  $Ti+0.5C$ : плотность возросла более чем в 2 раза с  $1,7 \text{ г/см}^3$  до  $3,8 \text{ г/см}^3$ . Пористость составляет всего 20%, что, согласно теоретическим представлениям должно уменьшить проницаемость гранул. Измеренная в результате обработки видеозаписей экспериментов скорость горения составляет всего  $1,5 \text{ мм/с}$  (рисунок 5.1) (гранулированная смесь  $Ti+0.5C$  в

потоке азота горела со скоростью 16,5мм/с). На основании этих данных, а также результатов, описанных в предыдущей главе, процесс распространения волны горения в гранулированной смеси TiC+Ti из мелкого карбида титана можно представить 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). В соответствии с [75, 76]) это приводит к активному взаимодействию титана с азотом и выделению большого количества тепла. Дальнейшее распространение реакции внутрь гранулы, в отличие от системы Ti+0.5C, где за это отвечала реакция титана с сажей, возможно только за счет реакции взаимодействия титана с азотом. Однако, подвод азота практически невозможен из-за интенсивного примесного газовыделения и низкой проницаемости гранул, что препятствует как фильтрации азота внутрь гранул, так и быстрому отводу примесных газов. Поэтому, для того, чтобы гранулы могли сгореть, в зоне прогрева волны горения должно пройти разложение органических примесей (поливинилбутирала) и удаление образующихся и адсорбированных газов. Это становится возможным, если гранулы будут прогреваться полностью в зоне прогрева волны горения.

Приведенные ниже расчеты подтверждают такую последовательность превращений при распространении волны горения в гранулированной смеси TiC+Ti из мелкого карбида титана в потоке азота.

Воспользуемся методикой расчета, приведенной в главе 4 данной работы. Необходимые для расчета исходные данные, характерные для смеси TiC+Ti из мелкого карбида титана приведены ниже:

$$\text{скорость горения } U_{гор} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с},$$

$$\text{величина потока газа } G_0 = 1,37 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}},$$

$$\text{удельная теплоемкость азота } c_2 = 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}},$$

$$\text{удельная теплоемкость смеси TiC+Ti из мелкого TiC } c_k = 7,3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}},$$

$$\text{насыпная плотность гранулированной смеси } \rho_k = 1,9 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

Подставляя эти данные в (4.1) для вычисления  $U_{конв}$  в предположении о полном прогреве гранул, получим значение  $U_{конв} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ . Такое значение  $U_{конв}$  близко к значению  $U_{гор}$ . Учитывая приближенность проведенных расчетов, не учитывающих влияние кондуктивного и лучистого теплообмена, можно сделать вывод о полном или почти полном прогреве гранул из мелкого TiC в зоне прогрева.

Для проверки предположения о том, что причиной невозможности горения данной порошковой смеси TiC+Ti из мелкого TiC является ее низкая газопроницаемость проводились опыты с двухслойными засыпками. Верхний слой был из гранулированной шихты, а нижний из порошковой. Как показали эксперименты, фронт горения распространяется только по гранулированной шихте и не проникает в порошковую. Если перепад

давлений создавался следующим способом – 2 атм сверху и 1 атм снизу, то верхняя часть засыпки не загоралась. Горение верхнего слоя было возможно при давлении на верхнем торце образца равном 1 атм, а на нижнем 0 атм, т.е. при включенном вакуумном насосе. По-видимому, создание перепада давлений за счет понижения давления ниже атмосферного на выходе из реактора является более эффективным способом отвода примесных газов из шихты во время горения [47]. Причиной того, что в данном случае не сгорала нижняя часть засыпки, является уменьшение проницаемости засыпки при переходе фронта горения в порошковую смесь из-за образования плохо проницаемого слоя расплава титана. Результаты проведенных экспериментов сведены в таблицу 5.3. Знак "+" означает, что смесь сгорала, знак "-" - не сгорала.

Таблица 5.3. Результаты экспериментов с двуслойными засыпками.

Условия фильтрации	гранулы	порошок	<u>гранулы</u> порошок
1) 2атм сверху, 1 снизу	+	-	-/-
2) 1атм сверху, 0 снизу (насос)	+	-	+/-

### 5.3 Исследование закономерностей горения порошковой и гранулированной смесей $TiC+Ti$ из крупного $TiC$ .

Использование карбида титана  $TiC$  более крупной фракции в исходной смеси привело к увеличению проницаемости засыпки (см. таблицу 5.2) и, соответственно, к тому, что порошковая смесь насыпной плотности оказалась способна гореть в потоке азота (рисунок 5.2). Как видно из рисунка 5.2, наблюдается четкая граница фронта горения, что позволяло вычислять скорость горения обычным способом по зависимости положения фронта от времени.

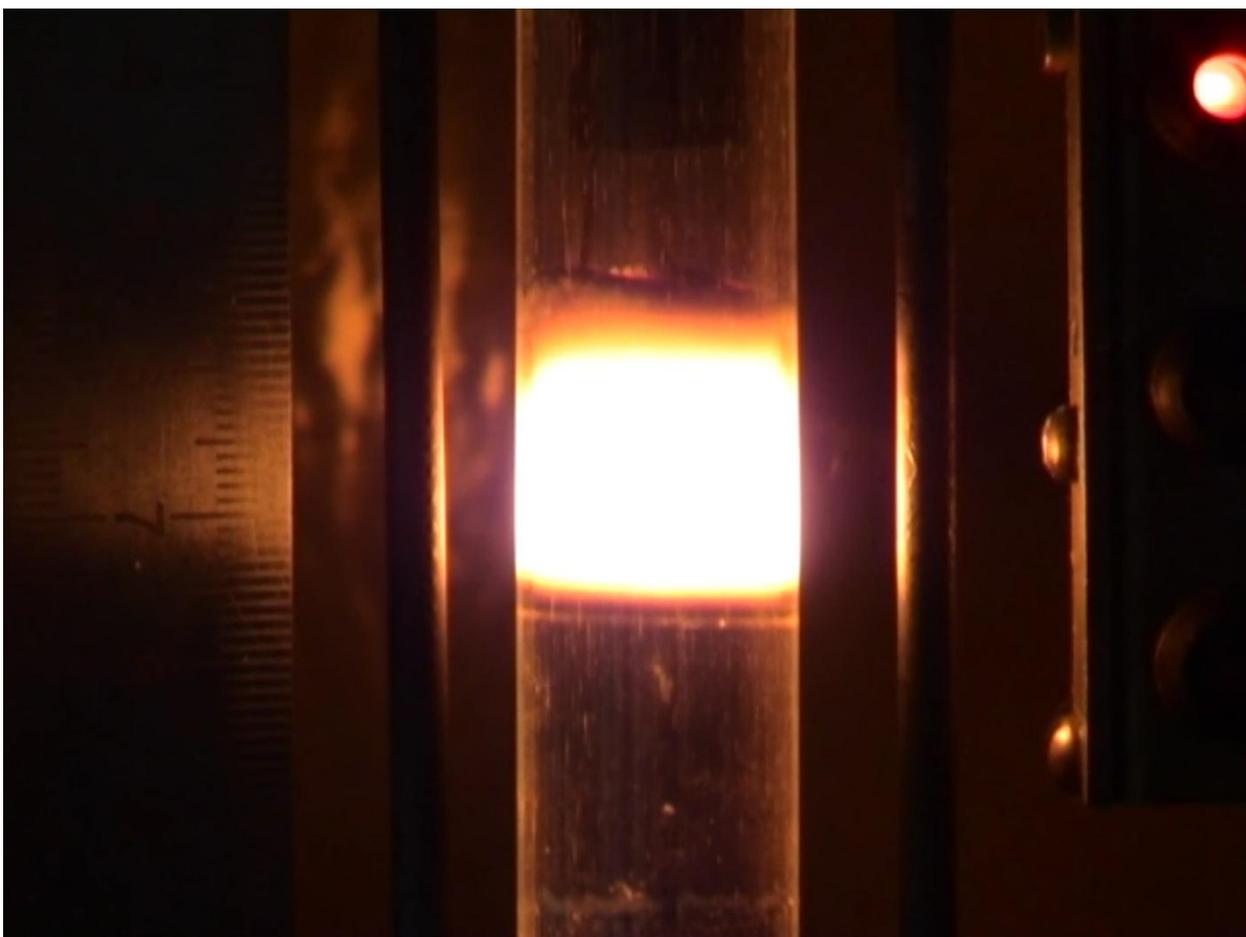


Рисунок 5.2. Фотография процесса горения порошковой смеси  $TiC+Ti$  из крупного карбида титана в спутном потоке азота при перепаде давлений 1 атм.

Показано, что скорость распространения фронта зависела от способа создания перепада давлений и условий теплообмена с окружающей средой и изменялась от 0.75мм/с (при перепаде давлений 1 атм.) до 1.25мм/с (при перепаде давлений в 2 атм., см. рисунок 5.3). Скорость горения гранулированной шихты состава TiC+Ti из крупного карбида титана (см. рисунок 5.3) превышает скорости горения порошковых смесей в несколько раз и изменяется в пределах от 4мм/с при перепаде давлений в 1 атм. до 7мм/с при перепаде давлений в 2 атм. (см. рисунок 5.3). Фотография процесса горения гранулированной шихты из крупного карбида титана представлена на рисунке 5.4.

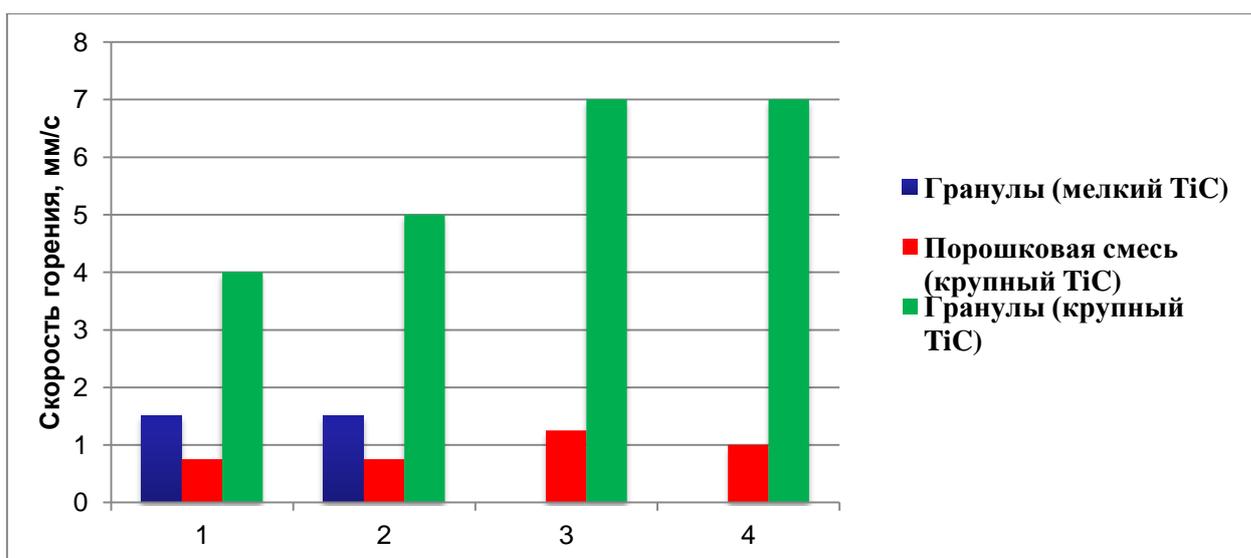


Рисунок 5.3. Скорости горения порошковой и гранулированной смеси TiC+Ti в потоке азота при различных условиях проведения экспериментов: 1 - 2атм сверху, 1 атм снизу; 2- 2атм сверху, 1 атм снизу + экран; 3 - 2атм сверху, 0 атм снизу (вакуумный насос); 4 - 2атм сверху, 0 атм снизу (вакуумный насос) + экран.

Как видно из фотографии, граница фронта стала ломанной по сравнению с порошковой смесью того же состава. Такое изменение формы фронта связано с различными масштабами гетерогенности и отличными механизмами распространения волны горения: кондуктивным для порошковой и конвективным для гранулированной смеси.

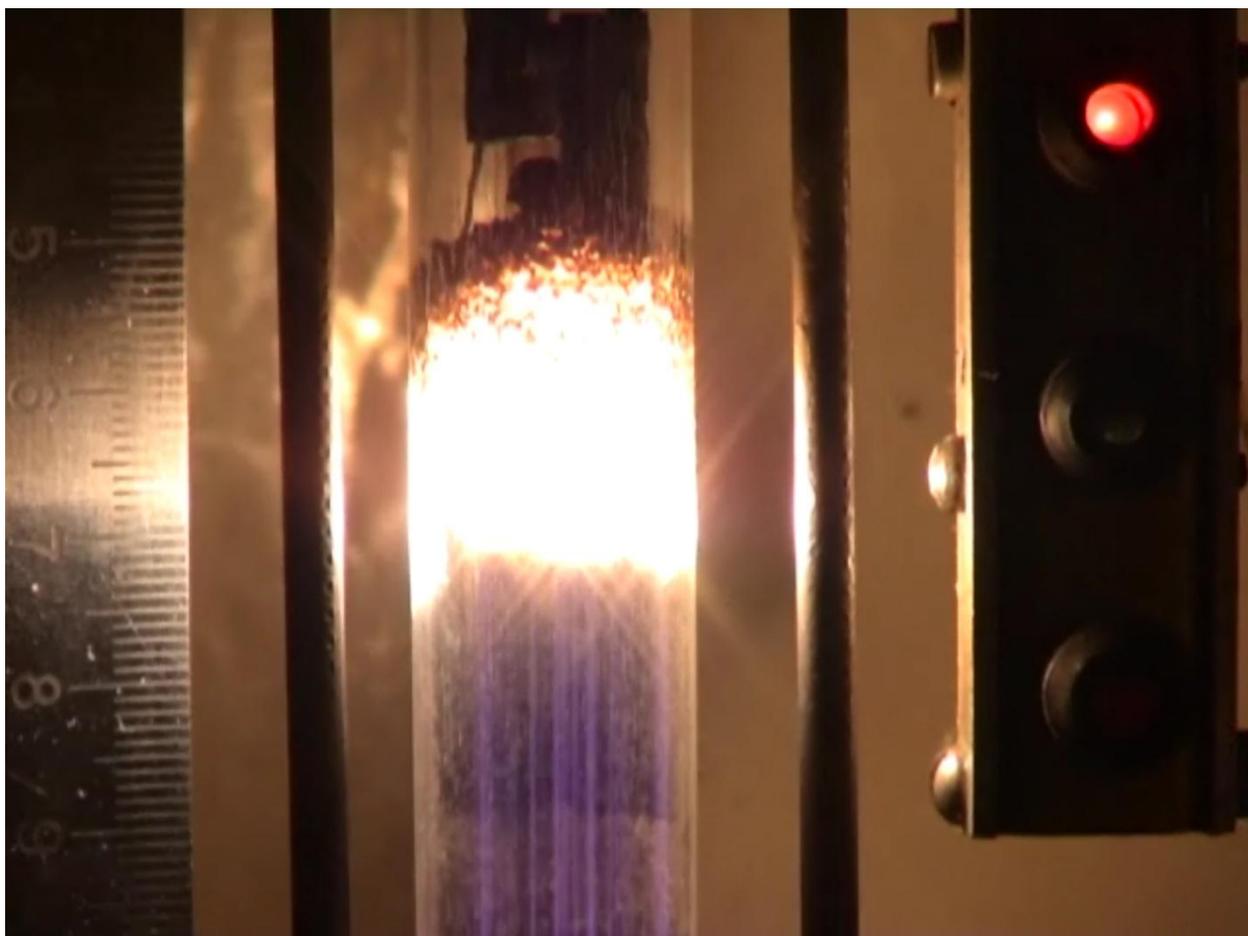


Рисунок 5.4. Фотография процесса горения гранулированной смеси  $TiC+Ti$  из крупного карбида титана в спутном потоке азота при перепаде давлений 1 атм.

Увеличение в несколько раз скорости горения гранулированной шихты из крупного карбида титана по сравнению со случаем мелкого карбида титана может быть связано с увеличением более чем в 2 раза пористости гранул до 55% и, соответственно их более высокой проницаемости. Следовательно происходит увеличение скорости газообмена между гранулами и потоком фильтрующегося газа. В связи с этим, можно предположить, что теперь для воспламенения гранул нет необходимости в их предварительном полном прогреве. Вычисленное по формуле (4.10) значение  $U_{cool}$  для гранулированной шихты из крупного карбида титана составляет  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ , что в 2,5 раза ниже меньшего значения скорости горения  $U_c = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$  этой смеси. Эти данные свидетельствуют о том, что потоком газа прогревается только поверхностный слой гранул, что согласуется с приведенным выше предположением. Из приведенных данных можно сделать вывод о смене механизма распространения волны горения в гранулированной смеси TiC+Ti из крупного карбида титана по сравнению с гранулированной смесью из мелкого карбида титана.

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 5.4, 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.

#### **5.4 Анализ продуктов синтеза.**

Для аттестации продуктов горения смеси  $TiC+Ti$  в потоке азота были проведены химический и рентгенофазовый анализ продуктов синтеза порошковой и гранулированной смеси  $TiC+Ti$ . Согласно данным химического анализа было установлено, что в исходном крупном карбиде титана содержится кислород 2% по массе. Дальнейшие исследования продуктов показали, что присутствующий как примесь кислород скорее всего не участвует в химических реакциях с газообразными продуктами, т.к. сохраняется его массовый баланс: содержание в продуктах синтеза составляет 1,2% по массе для гранулированных продуктов и 1,5% по массе для продуктов из порошковой смеси.

Таблица 5.4. Содержание азота в продуктах горения по результатам химического анализа на содержание азота (массовые %), в скобках приведены формальные формулы продуктов, соответствующие данным степеням азотирования.

Тип смеси	мелкий TiC	крупный TiC
Порошковая	-	7,5% (TiC <sub>0.5</sub> N <sub>0.32</sub> )
Гранулированная	9,5% (TiC <sub>0.5</sub> N <sub>0.4</sub> )	10% (TiC <sub>0.5</sub> N <sub>0.44</sub> )

Приведенные в таблице 5.4 формальные формулы продуктов отображают лишь мольное соотношение между основными компонентами продуктов, а не его фазовый состав. Как видно из данных химического анализа, приведенных в таблице 5.4, при переходе от порошковой смеси TiC+Ti к гранулированной степень азотирования повысилась на треть (~33%)! Хотя для смеси Ti+0.5C был принципиально обратный результат - степень азотирования гранулированной смеси была ниже, чем у порошковой (9% и 10%).

Для определения фазового состава продуктов был проведен рентгенофазовый анализ (шаг съёмки 0.02, используемый анод - Cu), характерные пики продуктов синтеза приведены на рисунке 5.5.

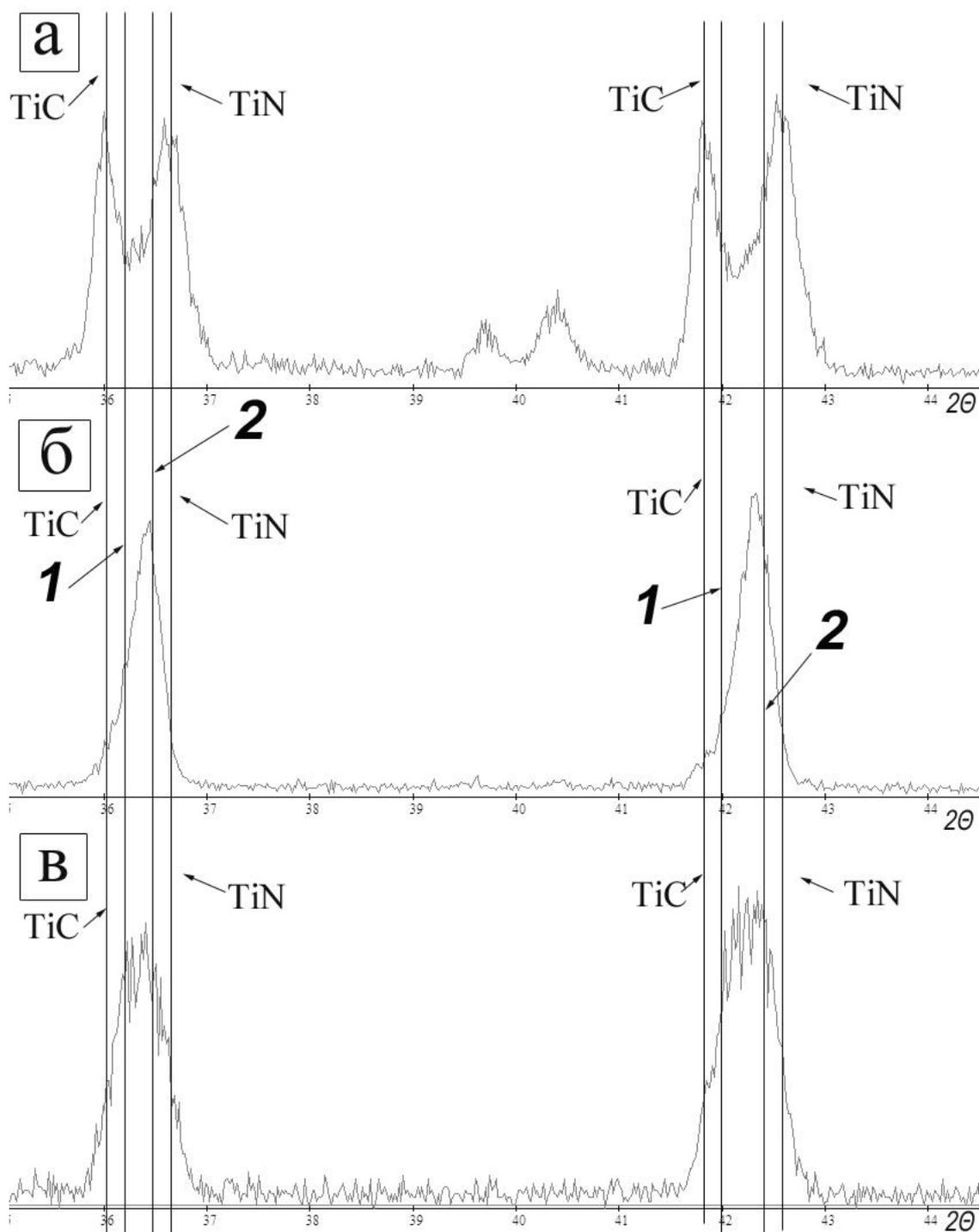


Рисунок 5.5. Рентгенограммы главных пиков продуктов горения: а – порошковой смеси из крупного TiC, б – гранулированной смеси из крупного TiC, в - гранулированной смеси из мелкого TiC; линии 1 соответствуют максимумам двух первых пиков карбонитрида титана состава  $TiC_{0.7}N_{0.3}$  (карточка 42-1489), а линии 2 -  $TiC_{0.3}N_{0.7}$  (карточка 42-1488)

На рисунке 5.5 кроме главных пиков рентгенограмм проведены вертикальные линии, соответствующие расположению максимумов двух первых пиков карбида (TiC) и нитрида титана (TiN), а также карбонитридов  $TiC_{0.7}N_{0.3}$  и  $TiC_{0.3}N_{0.7}$  (линии 1 и 2 соответственно) из базы данных PDF-2. Как видно из рисунка, при горении порошковой смеси (рисунок 5.5, а) получается многофазный продукт, состоящий в основном из фаз TiC, TiN, и небольшой доли Ti (два небольших пика между значениями углов 39,5 и 410).

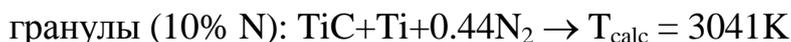
Совсем другая картина наблюдается при анализе продуктов горения гранулированных шихт (рисунок 5.5, б, в): вместо разделенных пиков TiC и TiN наблюдаются единые пики, расположенные между соответствующими пиками карбида и нитрида титана, из чего можно сделать вывод о том, что продукт представляет собой смесь карбонитридов титана различного состава. Особенно ярко это видно на рентгенограмме продуктов синтеза гранулированной смеси TiC+Ti из крупного карбида титана (рисунок 5.5, б).

Полученные рентгенограммы были сопоставлены с рентгенограммами карбонитрида титана, имеющими наиболее близкий состав из базы данных PDF-2 (42-1488 ( $TiC_{0.3}N_{0.7}$ ), 42-1489 ( $TiC_{0.7}N_{0.3}$ )). Максимумы пиков исследуемых образцов (рисунок 5.5, б, в) не совпадают по угловому положению с данными из карточек (вертикальные линии 1 и 2). Однако, они по угловому положению находятся между составами  $TiC_{0.3}N_{0.7}$  (линия 2) и  $TiC_{0.7}N_{0.3}$  (линия 1), что не противоречит брутто формуле  $TiC_{0.5}N_{0.44}$ , следующей из результатов химического анализа продуктов.

Таким образом, показано, что существует принципиальная возможность синтеза карбонитрида титана из гранулированной смеси  $TiC+Ti$ . При этом практически полное отсутствие пиков карбида титана, используемого в качестве исходного реагента и неплавящегося в ходе реакции (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  $TiC_xN_y$ . Эффект гомогенизации более четко выражен для продуктов синтеза гранулированных смесей с использованием крупного  $TiC$  (рисунок 5.5, б) по сравнению с продуктами синтеза гранулированных смесей, полученных с использованием мелкого  $TiC$  (рисунок 5.5, в).

Принимая во внимание, что процесс гомогенизации является активированным, т.е. его скорость зависит от температуры, можно объяснить низкую степень гомогенизации продукта для порошковой шихты. Согласно данным химического анализа содержание азота в продуктах горения порошковой шихты было ниже, чем для гранулированной (7.5% против 10%). Следовательно, в результате взаимодействия  $Ti+N$  выделилось меньше тепла и, соответственно, была ниже температура и хуже условия для гомогенизации. Проведенные термодинамические расчеты температуры горения  $T_{calc}$  в программе Termo показали, что такое изменение содержания азота в продуктах изменяет расчетную температуру горения  $T_{calc}$  почти на 600

градусов. Ниже приведены результаты расчетов температуры горения, причем мольная доля азота в исходных данных бралась такой, какой она была в конечных продуктах синтеза согласно данным химического анализа:



Немного более низкая степень азотирования в гранулированных продуктах из мелкого карбида титана TiC может быть объяснена более высокими фильтрационными затруднениями для газа внутри самой гранулы из-за низкой пористости гранул данного состава (см. таблицу 2.2 в главе 2).

## 5.5 Выводы по главе 5:

1. Показано, что видимые скорости горения гранулированных смесей  $TiC+Ti$  в 3 – 6 раз превышают скорости горения порошковых смесей того же состава и зависят от размеров частиц используемого карбида титана.

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

3. Показано, что при горении гранулированных смесей  $TiC + Ti$ , в отличие от порошковых того же состава, в результате синтеза образуется карбонитрид титана, т.е. имеет место процесс гомогенизации  $TiC$  и  $TiN$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов, А. Г. Способ получения неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская – Авторское свидетельство СССР № 255221. – 1967 // Бюллетень изобретений. – 1975. – № 26. – С. 29.
2. Мержанов, А. Г. Способ получения неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская // Патент Франции № 2088668. – 1972.
3. Мержанов, А. Г. Способ получения неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская // Патент США № 3726642. – 1973.
4. Мержанов, А. Г. Способ получения неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская // Патент Великобритании № 1321084. – 1974.
5. Мержанов, А. Г. Способ получения неорганических соединений / А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская // Патент Японии № 56–27441. – 1981.
6. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, Боровинская И. П. // Доклады АН СССР. – 1972. – № 2. – С. 366–369.
7. Питюлин, А.Н. О закономерностях и механизме послойного фильтрационного горения металлов / А.Н. Питюлин, В.А. Щербаков, И.П.

- Боровинская, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва.– 1979.– №4.– С. 9–17.
8. Боровинская, И.П. Макрокинетика структурообразования при фильтрационном горении в системе титан-азот / И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян, А.С. Рогачев, Б.М. Хусид // Докл. РАН.– 1992.– Т. 332.– №5.– С.912–917.
9. Алдушин, А.П. Фильтрационное горение металлов / А.П. Алдушин // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. – Новосибирск: Наука, 1988.– С. 52–71.
10. Aldushin, A.P. Filtration combustion // Combustion, Detonation, Shock Waves. Proceedings of the Zel'dovich Memorial / Eds. A.G. Merzhanov, S.M. Frolov. – Moscow: ЭНАС Pubs., 1994.– Vol. 1.– P. 65–83.
11. Алдушин, А.П. Теория фильтрационного горения :общие представления и состояние исследований / А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах.– Новосибирск: Наука, 1988.– С. 9–52.
12. Алдушин, А.П. Инверсия структуры волны горения в пористой среде при продувке газа / А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский // Докл. АН СССР.– 1979.– Т.249.– №3.– С. 585–589.
13. Хайкин, Б. И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах / Б. И. Хайкин // Процессы горения в

- химической технологии и металлургии. – Черногoловка, 1975. – С. 227-245.
14. Мержанов, А. Г. Теория волн горения в гомогенных средах / А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин. – Черногoловка: Институт структурной макрокинетики РАН, 1992 г. – 161 с.
15. Зельдович, Я. Б. Теория предела распространения тихого пламени / Я. Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1941. – С. 159–68.
16. Новиков, Н. П. Термодинамический анализ реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. / Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черногoловка, 1975. – С. 174–188.
17. Мамян, С. С. Термодинамическое исследование условий образования некоторых тугоплавких соединений при горении. / С. С. Мамян, Ю. М. Петров, Л. Н. Стесик // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черногoловка, 1975. – С. 188-193.
18. Зенин, А.А. К механизму образования гидридов титана и циркония в волне СВС / А.А. Зенин, Г.А. Несесян, М.Д. Нерсесян // В: Проблемы технологического горения.– Т. 1.– Черногoловка, 1981.– С. 55–60.

19. Зенин, А.А. Структура зон волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза боридов / А.А. Зенин, Г.А. Несеян // Химическая физика.– 1982.– № 3.– С.66–73.
- 20.Рогачев, А.С. К теории эстафетного распространения волны горения в гетерогенных системах / А.С. Рогачев, А.Г. Мержанов // ДАН.– 1999.– Т. 365.– № 6.– С. 788–791.
- 21.Вершинников, В.И. О зависимости скорости «безгазового» горения от давления / В.И. Вершинников, А.К. Филоненко // Физика горения и взрыва.– 1978.– Т.14.– № 5.– С. 42–47.
- 22.Шкиро, В.М. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва.– 1976.– №6.– С. 945–948.
- 23.Вадченко, С.Г. Исследование механизма воспламенения и горения систем Ti+C, Zr+C электротермографическим способом / С.Г. Вадченко, Ю.М. Григорьев, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва.– 1976.– №5.– С. 676–682.
- 24.Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян.– Москва: Торус Пресс.– 2007.– 336 с.
- 25.Рогачев А.С. Структура превращения при безгазовом горении систем титан-углерод, титан-бор / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, А.Г. Мержанов // Докл. АН СССР.– 1987.– Т.297.– №6.– С. 1425–1428.

26. Мержанов А.Г. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода / А.Г. Мержанов, / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, Б.М. Хусид // Физика горения и взрыва.– 1990.– №1.– С. 104–114.
27. Щербаков, В.А. Макрокинетика дегазации в процессе СВС / В.А. Щербаков, А.Е. Сычев, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва.– 1986.– Т. 22.– №4.– С. 55–61.
28. Найбороденко, Ю. С. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем / Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий, Г. В. Лавренчук и др. // Горение конденсированных и гетерогенных систем. Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – Черноголовка, 1980. – С. 74–77.
29. Сеплярский, Б.С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра / Б.С. Сеплярский // Докл. РАН.– 2004.– Т. 396.– № 5.– С. 640–643.
30. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов.– Черноголовка: ИСМАН, 2000.– С.81.
31. Сеплярский, Б.С. Конвективный режим распространения зоны реакции – новый механизм горения ‘безгазовых’ систем / Б.С. Сеплярский, Н.И.Ваганова //Докл. РАН.– 2000.– Т. 375.– № 4.– С. 496 – 499.

32. Сеплярский, Б.С. Конвективное горение 'безгазовых' систем / Б.С. Сеплярский, Н.И. Ваганова // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 73 – 81.
33. Мержанов, А.Г. Гидравлический эффект в процессах безгазового горения / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян, С.В. Постников // Докл. РАН. – 1995. – Т. 343. – № 3. – С. 340–342.
34. Сеплярский, Б.С. Конвективное горение 'безгазовых' систем / Б.С. Сеплярский, Н.И. Ваганова // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 73 – 81.
35. Varma, A. Combustion synthesis of advanced materials / A. Varma, J.-P. Lebrat // Chem. Eng. Sci. – 1992. – Vol. 47. – No. 9–11. – P. 2179–2194.
36. Кирдяшкин, А.И. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, Е.А. Некрасов // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 33–36.
37. Филоненко, А.К. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов / А.К. Филоненко, В.А. Бунин, В.И. Вершинников // Химическая физика. – 1982. Т. 1. – № 2. – С. 260–264.
38. Найбороденко, Ю. С. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем / Ю. С. Найбороденко, Н. Г. Касацкий, Г. В. Лавренчук и др. // Горение конденсированных и гетерогенных систем. Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – Черногоровка, 1980. – С. 74–77.

39. Камынина, О. К. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении / О. К. Камынина, А. С. Рогачев, Л. М. Умаров. // Физика горения и взрыва. – 2003. – № 5. – С. 69-73.
40. Щербаков, В.А. Макрокинетика дегазации в процессе СВС / В.А. Щербаков, А.Е. Сычев, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т.22. – №4. – С.55–61.
41. Алдушин, А. П. О некоторых закономерностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции / А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин // Доклады АН СССР. – 1972. – № 5. – С. 1139–1142.
42. Алдушин, А. П., Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонентов через слой тугоплавкого продукта / А. П. Алдушин, Т. М. Мартемьянова, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин, К. Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва. – 1972. – № 2. – С. 202–212.
43. Алдушин, А. П. Распространение фронта горения в пористых металлических образцах при фильтрации окислителя / А. П. Алдушин, Т. П. Ивлева, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка, 1975. – С. 245–252.
44. Сеплярский, Б.С. Роль конвективного теплопереноса в процессах "безгазового" горения (на примере горения системы Ti+C) / Б. С.

- Сеплярский, С. Г. Вадченко // Доклады АН СССР. – 2004.– № 1. – С. 72–76.
45. Mukasyan, A.S. Microscopic mechanisms of pulsating in gassless systems / A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, A. Varma // AIChE J.– 1999.– No. 45.– P. 2580–2585.
46. Алдушин, А.П. Автоколебательное распространение фронта горения в гетерогенных конденсированных средах / А.П. Алдушин, Т.М. Мартемьянова, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин // Физика горения и взрыва.– 1973.– № 5.– С. 613–626.
47. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смесей  $Ti+0.5C$  и  $Ti+C$  насыпной плотности в спутном потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр // Физика горения и взрыва.– 2009.– №1.– С 30–37.
48. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смесей  $Ni+Al$  насыпной плотности в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр // Химическая Физика и Мезоскопия.– 2008.– Т.10.– №2.– С.135–145.
49. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смесей  $Zr+Al$  насыпной плотности в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, С.В. Костин // Химическая Физика и Мезоскопия.– 2008.– Т.10.– №4.– С.410–418.

50. Seplyarskii, B.S. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. The Ti–Si System / B.S. Seplyarskii, G.B. Brauer, S.V. Kostin // Int. J. SHS.– 2008.– Vol. 17.– No. 3.– P.199–205.
51. Seplyarskii, B.S. Combustion of Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2Al+30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixtures / B.S. Seplyarskii, G.B. Brauer, A.G. Tarasov // Int.J. SHS.– 2009.– Vol. 18.– No. 3.– P.157–161.
52. Seplyarskii, B.S. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 2. The Ti–C System / B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko, , S.V. Kostin, and G.B. Brauer // Int. J. SHS.– 2008.– Vol. 17.– No. 2.– P. 117–120.
53. Авакян, А.Б. Синтез карбонитридов переходных металлов / А.Б. Авакян, А.Р. Баграмян, И.П. Боровинская, С.Л. Григорян, А.Г. Мержанов // в сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии.– Черноголовка, 1975.– С.98–113.
54. Шкиро, В.М. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // в сб. Процессы горения в химической технологии и металлургии.– Черноголовка, 1975.– С. 253–258.
55. Вилесов, Н.Г. Процессы гранулирования в промышленности / Н.Г. Вилесов, В.Я. Скрипко, В.Л. Ломазов, И.М. Танченко.– Киев: Техника, 1976.– 192 с.
56. Алдушин, А.П. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа / А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский // Докл. АН СССР.– 1978. –Т.241.– №1.– С. 72–75.

57. Мержанов, А.Г. Теория волн горения в гомогенных средах / А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин.– М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН, Черногоровка, 1992.– С. 89–107.
58. Смоляков, В.К. Динамика формирования макроструктуры продукта при горении безгазовых систем / В.К. Смоляков, Ю.М. Максимов, В.Г. Прокофьев // В кн.: Математическое моделирование горения и взрыва высокоэнергетических систем.– Томск: Изд. Томского университета, 2006.– С. 221–309.
59. Рогачев, А.С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения / А.С. Рогачев // Физика горения и взрыва.– 2003.– № 2.– С. 38–47.
60. Рогачев, А.С. К теории эстафетного распространения волны горения в гетерогенных системах / А.С. Рогачев, А.Г. Мержанов // ДАН.– 1999.– Т. 365.– № 6.– С. 788–791.
61. Рогачев, А.С. Микроструктура самораспространяющихся волн экзотермических реакций в гетерогенных средах / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, А. Варма // Доклады РАН.– 1999.– Т. 366.– № 6.– С. 777–780.
62. Мержанов, А.Г. Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе / А.Г. Мержанов // Доклады РАН.– 1997.– Т.– 353.– С. 504–507.
63. Околович, Е.В. Распространение зоны горения в плавящихся конденсированных смесях / Е.В. Околович, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин,

- К.Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва.– 1977.– Т.13.– №3.– С. 326–335.
64. Смоляков, В.К. О «шероховатости» фронта безгазового горения / В.К. Смоляков // Физика горения и взрыва.– 2001.– Т.37.– № 3.– С. 33–34.
65. Левашов, Е.А. Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан – углерод / Е.А. Левашов, Ю.В. Богатов, А.А. Миловидов // Физика горения и взрыва.– 1991.– Т.27.– №1.– С. 88–93.
66. Самборук, А.А. Технология получения карбида и нитрида титана методом СВС с использованием гранулированной шихты / А.А. Самборук, А.А. Ермошкин, А.Г. Макаренко // Межотрасл. Научно-техн. Журнал "Конструкции из композиционных материалов".– 2006. Вып. 4.– С. 27–30.
67. Самборук, А.А. Технология получения карбида титана из гранулированной шихты методом СВС / А.А. Самборук, Е.А. Кузнец, А.Г. Макаренко, А.Р. Самборук // Вестник СамГТУ. Сер. "Технические науки".– 2008.– №1 (21).– С. 124 – 129.
68. Самборук, А.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез карбида и нитрида титана из гранулированной шихты / А.А. Самборук, А.А. Ермошкин, Е.А. Борисенкова, А.Г. Макаренко // Заготов. пр-во в машиностроении.– 2007.– №3.– С. 42–47.
69. Самборук А.А., Амосов А.П., Самборук А.Р. Особенности свойств и технологии синтеза карбида титана в режиме спутной фильтрации из

- гранулированной шихты / А.А. Самборук, А.П. Амосов, А.Р. Самборук // Тез. Докл. XIV Симп. по горению и взрыву.– Черногоровка, 2008.– С. 162
- 70.Холлек, Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. / Х. Холлек .– пер. с нем. под ред. Левинского Ю.В.– М.: Metallurgiya, 1988.– С. 319.
- 71.Сеплярский, Б.С. Закономерности горения "безгазовой" системы  $Ti+0.5C$  в спутном потоке азота / Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, А.Г. Тарасов // Физика горения и взрыва.– 2011.– Т.47.– №3.– С. 52–59.
- 72.Дейч, М.Е. Техническая газодинамика / М.Е. Дейч.– Изд. 2-е, переработ.– М.-Л.: Госэнергоиздат, 1961.– 667 с.
- 73.Беляев, А.Ф. Переход горения конденсированных веществ во взрыв / А.Ф. Беляев, В.К. Боболев, А.И. Коротков, А.А. Сулимов, С.В.Чуйко.– М.: «Наука», 1973.– 292 с.
- 74.Амосов, А.П. Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.П. Амосов и др. // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.– 2011.– №2.– С. 30–37.
- 75.Прохоров, А. М. Физическая энциклопедия. Том 5. Стробоскопические приборы – Яркость / А. М. Прохоров.–М: Большая Российская энциклопедия, 1998.– 688 с.
76. Carole, D. Microstructural and mechanical characterization of titanium nitride produced by S.H.S / D. Carole, N. Fréty, S. Etienne-Calas, C. Merlet, R.-M.

Marin-Ayral // Original Research Article Materials Science and Engineering: A, Vol. 419.– Is. 1-2, 15.– March 2006.– P. 365–371.

77.Князик, В.А. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва / В.А. Князик, А.Г. Мержанов, Б.В. Соломонов, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. 1985.– Т.21.– № 3.– С. 69–73.

78.Алдушин, А.П. Теория фильтрационного горения пористых металлических порошков / А.П. Алдушин, Б.С. Сеплярский // Препринт ОИХФ АН СССР.– Черногоровка, 1977.

79.Tarasov, A.G. Self-purification effect at titanium carbonitride synthesis in combustion regime / A.G. Tarasov, B.S. Seplyarskii, Yu. N. Barinov, V. N. Semenova // Mendeleev communications.– 2011.– №5.– P. 289–290.