

УДК 536.46

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ «БЕЗГАЗОВОГО» ГРАНУЛИРОВАННОГО СОСТАВА $Ti + 0.5C$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АРГОНА И АЗОТА

Б. С. Сеплярский, А. Г. Тарасов, Р. А. Кочетков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
sepl@ism.ac.ru

Проведено исследование горения гранулированной смеси титана с сажей, помещенной в кварцевую трубку, при продуве засыпки аргоном или азотом. Поток газа (спутная фильтрация) обеспечивался наличием фиксированного перепада давления на входе и выходе из трубки, не превышавшего 1 атм. Проанализированы возможные режимы горения гранулированных смесей, связанные с наличием более сложной иерархии масштабов (микро, макро и мезо), отличной от порошковых смесей (микро, макро). Проведено сравнение скоростей горения порошковых и гранулированных смесей. Экспериментально установлено увеличение скорости горения при использовании гранулированных смесей. Показано, что продув гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ спутным потоком газа приводит к увеличению скорости горения. Установлено, что за распространение фронта горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в потоке азота или аргона отвечают различные реакции. Показано, что в отличие от порошковых смесей $Ti + 0.5C$ при горении гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в потоке азота наблюдается только один фронт. Доказано, что при распространении фронта горения в гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ существенную роль играет излучение.

Ключевые слова: смесь $Ti + 0.5C$, гранулированный состав, режимы горения, скорость горения.

ВВЕДЕНИЕ

Горение порошков переходных металлов в среде активного газа или их смесей с неметаллами (углерод, бор) является эффективным способом синтеза карбидов, нитридов и карбонитридов [1–5]. В данной работе проведено исследование закономерностей горения гранулированных смесей $Ti + 0.5C$, помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца активным или инертным газом. Интерес к изучению горения этой системы в потоке инертного газа обусловлен прежде всего тем, что конденсированным продуктом реакции может быть карбид титана с упорядоченной структурой типа Ti_2C [6]. В то же время при горении смеси в потоке азота конденсированным продуктом реакции может являться карбонитрид титана $TiC_{0.5}N_{0.5}$, который 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 [6].

Как известно, горение порошковой смеси титана с сажей сопровождается выделением примесного газа, который оказывает существенное влияние на процесс горения. Для математического описания распространения фронта реакции в этой системе применима конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ) гетерогенных конденсированных систем [7]. В соответствии с этой моделью конвективный перенос тепла при распространении фронта горения вызван течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава, причем средняя скорость проникновения расплава в исходную шихту и есть скорость распространения волны горения.

В данной работе для исключения образования плохопроницаемого слоя расплава в процессе горения шихты, который и обеспечивает конвективный перенос тепла, применялась грануляция исходной смеси порошкообразных

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-01161-а) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (П-26.2012 г.).

© Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А., 2013.

реагентов. В этом случае растекание расплава ограничено размерами одной гранулы, так как была искусственно нарушена сплошность пористой среды. Поэтому высокая проницаемость исходной шихты сохранялась как в процессе горения, так и после его завершения. Следует отметить, что такой способ подготовки и сжигания шихты позволяет нивелировать влияние различного содержания примесных газов в исходной шихте и обеспечить стабильность свойств получаемых порошков [8].

С теоретической точки зрения интерес к изучению горения гранулированных смесей вызван тем, что в этом случае существует отличная от «традиционных» представлений иерархия масштабов. Так, если для порошковой смеси рассматриваются обычно два характерных масштаба: размер реакционной ячейки, с которым сопоставляют размер самого крупного реагента (микро), и размер всей засыпки (макро) [9–17], то при горении гранулированных смесей масштабов уже три: микро, макро и мезо. Микромасштаб — это размер самого крупного реагента, с которым сопоставляют размер реакционной ячейки. Мезомасштаб — размер гранул, который значительно больше размера самого крупного реагента и в то же время много меньше размера всего образца. Макромасштаб — размер всего образца. Если рассматривать процесс горения 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 горение в масштабе всего образца (макромасштаб), то среда уже будет состоять из отдельных «энергетических» ячеек к-фазы (гранул), содержащих внутри себя перемешанные реагенты, способные к самостоятельному горению, и из порового пространства между ними, занятого газом. Следовательно, в этом случае время сгорания всего образца 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 (мезомасштаб), поверхности контакта между ними, а также от излучательных/поглощательных свойств гранул.

Если для описания горения гранулированного состава в качестве характерного масштаба принять размер частицы самого крупного

реагента в смеси — титана, то каждую гранулу внутри можно рассматривать как сплошную однородную среду, состоящую из перемешанных реагентов к-фазы, по которой может распространяться фронт горения. В то же время на поверхности гранулы внешние условия для горения частиц титана существенно отличаются от условий внутри гранулы, что обеспечивает возможность распространения фронта горения не только в глубь 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 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 [18]. 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 линейная скорость распространения волны воспламенения по поверхности каждой гранулы окажется много больше, чем линейная скорость распространения волны горения в объеме гранулы, то существует возможность передачи тепла от гранулы к грануле раньше, чем сгорит все вещество гранулы. В этом случае скорость горения всей засыпки определяется скоростью сгорания поверхностного слоя и временем передачи тепла от гранулы к грануле. Поэтому одной из основных целей данной работы являлось выяснение как закономерностей распространения фронта горения по гранулированному образцу, так и влияния гранулирования на роль конвективного и лучистого теплообмена при горении.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления шихты использовался порошок титана марки ПТС и сажа марки П804-Т. В этом порошке титана частицы размером менее 43 мкм составляли 50 %, а частицы размером менее 51 мкм — 90 % от общего числа частиц. В применяемом нами порошке сажи частицы размером менее 1.06 мкм составляли 50 %, а частицы размером менее

2.09 мкм — 90 % от общего числа частиц. Фракционный состав и распределение частиц по размеру в порошке определяли по стандартной методике на приборе Analysette 22.

Гранулирование составов проводилось по следующей схеме [19, 20]: смешение жидкой и твердой фаз, агломерация порошков с последующим окатыванием агломератов и упрочнений связей между частицами при удалении жидкой фазы.

Твердой фазой в данной работе являлась перемешанная в течение 30 мин в смесителе типа «пьяная бочка» порошковая смесь $2\text{Ti} + \text{C}$, жидкой фазой — 4%-й (по массе) раствор поливинилбутираля (ГОСТ 9439-85) в этиловом ректифицированном техническом спирте (ГОСТ 18300-87). После смешения жидкой и твердой фаз полученная пастообразная масса протиралась через сито с размером ячейки 1 мм. Для придания частицам сферической формы полученная в результате протирания смесь окатывалась путем ее перемещения по вращающейся горизонтальной поверхности. Затем частицы высушивались на воздухе. Рассев полученных гранул проводился на вибросите. Как показал ситовый анализ, при протирании пастообразной массы через сито с размером ячейки 1 мм получались гранулы размером как больше, так и меньше 1 мм. Для экспериментальных исследований была выбрана широкая фракция размеров частиц $0.63 \div 1.25$ мм. По данным ситового отсева эта фракция представляла собой смесь частиц размером: $0.63 \div 0.8$ мм — 20 % (по массе); $0.8 \div 1.0$ мм — 60 %; $1.0 \div 1.25$ мм — 20 %.

В условиях наших экспериментов насыпная плотность гранулированной засыпки равнялась 0.7 г/см^3 (для сравнения — насыпная плотность порошковой шихты из исходных компонентов 1.15 г/см^3), а плотность самих гранул — 1.7 г/см^3 .

Как и ожидалось, грануляция состава увеличивает значение коэффициента газопроницаемости k по сравнению с порошковой смесью с $1 \div 2$ до $6 \div 8$ Д. Расчет газопроницаемости засыпки осуществлялся по формуле [21] на основе данных, полученных в экспериментальной установке, используемой для сжигания:

$$k = \frac{2p_1\mu QL}{S(p_1^2 - p_2^2)},$$

где Q — объемный расход газа ($\text{см}^3/\text{с}$) при атмосферном давлении, L — высота засыпки, см,

S — площадь поперечного сечения кварцевой пробирки, см^2 , p_1 — давление газа у верхнего торца образца, атм, p_2 — давление газа у нижнего торца образца (показания вакуумметра, атм), μ — вязкость газа, сПз.

В экспериментах использовались азот и аргон марки «чистый». Порошки взвешивали на электронных весах Acom Jw-1. Масса навесок исходной смеси составляла 6.00 ± 0.01 г для гранулированного и 12.00 ± 0.01 г для негранулированного состава. При этом высота засыпок равнялась 40 ± 2 мм.

Горение образцов изучалось в экспериментальной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. В ходе экспериментов измерялись расход и давление газа в процессе горения. Также проводилась видеозапись процесса. Для создания разности давлений на торцах образца, равной 1 атм, применялись два способа: 1) подача газа осуществлялась с верхнего торца при давлении 2 атм через трехпозиционный переключатель, а на нижнем торце давление равнялось 1 атм; 2) поток газа через образец обеспечивался подключением к нижней части пробирки форвакуумного насо-

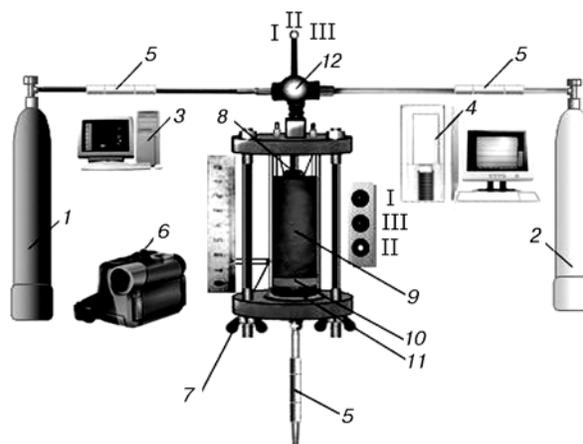


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — баллон с азотом, 2 — баллон с аргонem, 3 — компьютер для записи видеосигнала, 4 — компьютер для записи показаний датчиков через аналого-цифровой преобразователь, 5 — датчики расхода и давления, 6 — цифровая видеочка, 7 — термостат из вольфрама/рения 5/20, 8 — электрическая спираль, 9 — шихта, 10 — слой минеральной ваты, 11 — металлическая сетка, 12 — трехпозиционный переключатель, позволяющий менять баллон, из которого осуществляется продувка газом (положение I — азот, II — аргон), и отключать подачу газа (положение III) в реакционную камеру

са через газовую магистраль, а на верхнем торце давление было равно 1 атм. Выбор абсолютного значения давления газа (не более 2 атм) обусловлен требованиями к безопасности процесса, так как при таком давлении в случае, например, разрыва газовой магистрали или реакционного сосуда физически невозможно возникновение ударной волны [22].

Эксперименты проводили по следующей схеме: исследуемая смесь засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр 19 мм, длина $H = 90$ мм, толщина стенок 1 мм) на подложку — слой минеральной ваты (Al_2O_3) высотой 15 мм и цилиндр из стальной сетки высотой 10 мм (см. рис. 1). Сигналы датчиков расхода и давления, термпары и светодиодов (последние информируют о положении переключателя) через аналого-цифровой преобразователь L-card L-154 в режиме реального времени поступали в компьютер. Горение инициировали с верхнего торца засыпки с помощью электрического импульса, подаваемого на спираль. Процесс горения с помощью цифровой видеокамеры Sony DCR-NC96E записывался непосредственно в память компьютера.

Для исключения усадки исходной смеси в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом засыпку продували потоком аргона. Продув гранул аргоном позволял также экспериментально определить коэффициент газопроницаемости засыпки.

Для оценки влияния теплотерь излучением на процесс горения в ряде опытов с внешней стороны пробирки устанавливали кожух из никелевой фольги марки НП-7 высотой 60 мм, диаметром 25 мм, толщиной 0.25 мм и массой 6.65 г. Для исследования механизма передачи тепла между гранулами (кондуктивный, конвективный, излучение) были проведены специальные эксперименты, в которых гранулированная смесь была разделена на две части с помощью помещенной внутрь пробирки стальной шайбы с внешним диаметром 16 мм, внутренним 8 мм и высотой 3 мм. Между шайбой и шихтой сверху и снизу от нее размещали круги из латунной сетки диаметром 16.5 мм, вырезанные из латунной сетки ГОСТ 6613-86 с размером ячейки 0.056 мм, что исключало прямой контакт верхней и нижней частей засыпки через отверстие шайбы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В результате исследований установлено, что горение гранулированного состава $Ti + 0.5C$ при закрытом верхнем торце (положение III переключателя 12 на рис. 1) сопровождается заметным выделением газа, а остывание — поглощением воздуха (см. запись показаний датчика давления, расположенного у нижнего торца пробирки, представленную на рис. 2). Источником примесного газовыделения могут быть как титан, в котором по данным химического анализа содержится 0.08 % водорода [23, 24], так и продукты разложения поливинилбутерала [25]. Как видно из рис. 2, давление на этапе зажигания состава превышает (на ≈ 0.05 атм) давление при распространении фронта реакции по образцу, где оно постоянно (горизонтальный участок на зависимости давления от времени) и равно 1.03 атм. Отметим также, что завершение газовыделения (давление в пробирке стало равно атмосферному) в системе совпадает по времени с достижением фронтом горения нижнего торца образца. Далее следует участок, на котором давление в пробирке становится ниже атмосферного, что приводит к всасыванию воздуха из атмосферы. В результате обработки видеозаписей процесса установлено, что скорость горения при закрытом верхнем торце составляет 8.5 мм/с.

Дальнейшие исследования закономерностей горения гранулированного состава проводили в спутном потоке инертного (аргона) или активного (азота) газов. Гранулированная смесь, соответствующая составу $Ti + 0.5C$, способна гореть как в потоке азота, так и в потоке аргона, независимо от того, как был со-

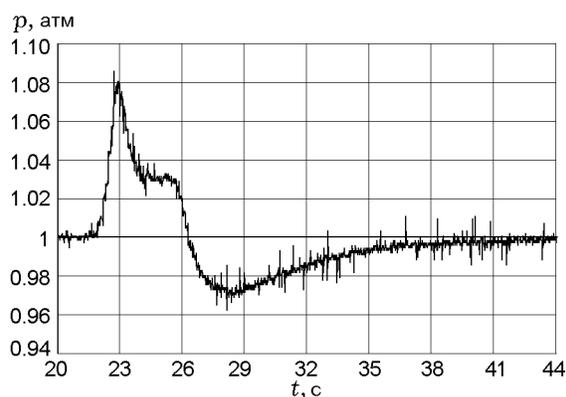


Рис. 2. Запись показаний датчика давления, расположенного у нижнего торца пробирки

здан перепад давления вдоль засыпки: за счет повышения давления газа на верхнем торце (2 атм на верхнем торце и 1 атм на нижнем) либо за счет подключения вакуумного насоса к нижнему торцу (1 атм на верхнем и 0 на нижнем).

Продув гранул $Ti + 0.5C$ насыпной плотности спутным потоком аргона приводил к увеличению скорости горения с 8.5 до 9.1 мм/с при давлении 2 атм на верхнем и 1 атм на нижнем торце и до 9.6 мм/с при давлении 1 атм и 0 соответственно.

Продув этой же смеси потоком азота приводил к более заметному росту скорости горения: с 8.5 до 16.5 мм/с при давлении 2 атм на верхнем и 1 атм на нижнем торце и 20 мм/с при давлении 1 атм и 0 соответственно. В отличие от порошковых смесей $Ti + 0.5C$ [23], при горении гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в потоке азота наблюдался только один фронт. Зависимость скорости горения от давления азота на верхнем торце образца представлена на рис. 3.

Установлено, что скорость горения порошкового состава, применяемого нами для изготовления гранул, при закрытом верхнем торце (положение III переключателя на рис. 1) составляла 1 мм/с, а гранулированного — 8.5 мм/с. При продуве аргоном порошковой смеси $Ti + 0.5C$ насыпной плотности скорость горения увеличивалась с 1 до 3.2 мм/с при давлении 2 атм на верхнем и 1 атм на нижнем торце, а гранулированного — с 8.5 до 9.1 мм/с. Сравнение скоростей горения порошкового и

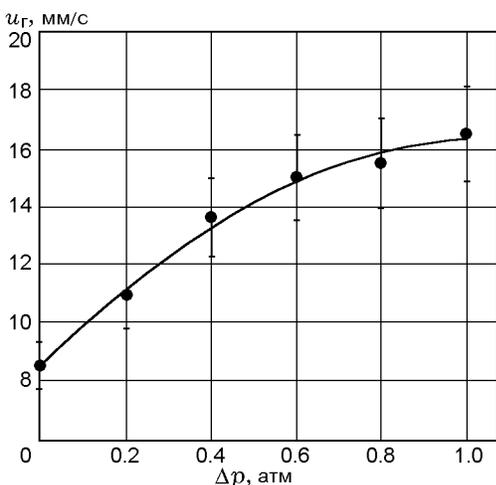


Рис. 3. Зависимость скорости горения от изменения давления на верхнем торце образца

гранулированного составов в потоке азота не проводилось, ввиду того что на видеозаписях процесса горения порошковой смеси наблюдалось два отличающихся по яркости фронта [23, 26], а при горении гранулированного состава — только один фронт.

Как следует из представленных выше данных, с помощью грануляции смеси без потока газа можно в 8.5 раз увеличить скорость горения состава. В рамках существующих моделей горения гетерогенных систем объяснить такое сильное влияние грануляции невозможно. Для того чтобы понять причины этого явления, нужно получить ответ на вопрос, способна ли сама по себе добавка спирта в порошковую смесь приводить к такой интенсификации процесса горения.

Специально выполненные опыты по смешению титана и сажи в этиловом спирте показали, что происходит разрушение конгломератов частиц сажи, в результате чего образуется коллоидный раствор. Отношение массовой доли спирта к массе порошковой смеси было такое же, как при изготовлении гранул. После высыхания такая смесь способна к горению без потока газа со скоростью 4 мм/с. Следует отметить, что подобная «обработка» спиртом только сажи дает обратный эффект: после высыхания и смешивания с титаном смесь $Ti + 0.5C$ становится неспособной к горению при закрытом верхнем торце. По нашему мнению, причиной различного влияния обработки спиртом всей смеси или только сажи на процесс горения является наличие воды в спирте (4 % по ГОСТ), которая, как известно, плохо удаляется из сажи при сушке на воздухе [27]. Действительно, добавка спирта только в сажу и последующая сушка полученного раствора на воздухе приводят к росту содержания влаги и «комкованию» частиц сажи, что уменьшает однородность составов $Ti + 0.5C$ при использовании такой сажи и делает невозможным горение. Специальные исследования показали, что совместное смешение в спирте компонентов шихты способствует более однородному перемешиванию реагентов за счет разрушения конгломератов частиц сажи, с одной стороны, и увеличению содержания влаги — с другой. Если первый фактор способствует росту скорости горения, то второй — его замедлению [23, 24, 26, 28–30]. По-видимому, в условиях наших экспериментов преобладает влияние первого фактора.

Резюмируя полученные данные, можно сделать вывод, что само по себе более однородное смешение порошков титана и сажи в спирте не объясняет увеличения скорости горения гранулированного состава до значений, наблюдаемых в эксперименте.

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.

Дальнейшее исследование было направлено на изучение механизма передачи тепла между гранулами при горении состава. Известны три основных механизма передачи тепла: кондуктивный, конвективный и излучение. Были проведены эксперименты в следующей постановке. Засыпку разделяли на две части стальной шайбой толщиной 3.0 мм (рис. 4). Между шайбой и шихтой сверху и снизу от нее помещали круги из латунной сетки, что исключало прямой контакт верхней и нижней частей засыпки через отверстие шайбы. Шихту поджигали вольфрамовой спиралью сверху. Масса верхней части смеси была равна 3.0 г, масса нижней — 2.0 г.

В экспериментах при отсутствии продува газом (положение III переключателя 12 на рис. 1) сгорала только верхняя часть засыпки. При горении смеси в потоке аргона, созданного за счет перепада давления (2 атм на верхнем и 1 атм на нижнем торце), результат был ана-

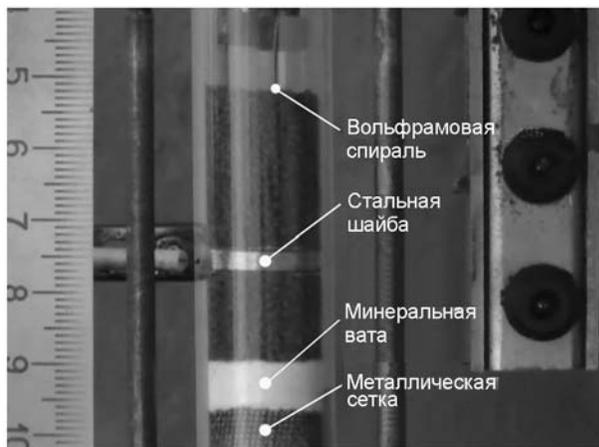


Рис. 4. Фотография помещенных в кварцевую трубку гранул, разделенных на две части стальной шайбой

логичным. При горении смеси в потоке азота, созданного за счет такого же перепада давления, 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 ($T_{calc} = 1840$ и 3300 °С соответственно), что может служить причиной поджигания нижней части. Для проверки этой гипотезы проведены эксперименты, в которых в верхнюю часть засыпки поместили гранулы состава $Ti + C$, имеющие, согласно термодинамическим расчетам, температуру горения ($T_{calc} = 3563$ °С [20, 31]), близкую к температуре горения смеси $Ti + 0.5C$ в азоте. Установлено, что в потоке аргона сгорала только верхняя часть засыпки, в то время как в потоке азота сгорала и верхняя, и нижняя часть засыпки (давление газов 2 атм на верхнем и 1 атм на нижнем торце).

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 °С и совпадает с температурой фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) в титане [32, 33], тогда как температура воспламенения смеси порошка титана с сажей, согласно данным [34], равна температуре плавления титана ($T_{пл} = 1660 \pm 20$ °С [32]). Следовательно, воспламенение нижней части засыпки происходит за счет взаимодействия титана с азотом.

На основе проведенных исследований распространение фронта горения в засыпке из гранулированной шихты в спутном потоке азота можно представить следующим образом. Азот, фильтруясь через сгоревшие продукты, нагревается и воспламеняет поверхность гранул. На поверхности 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 отмечалось выше, источником примесно-

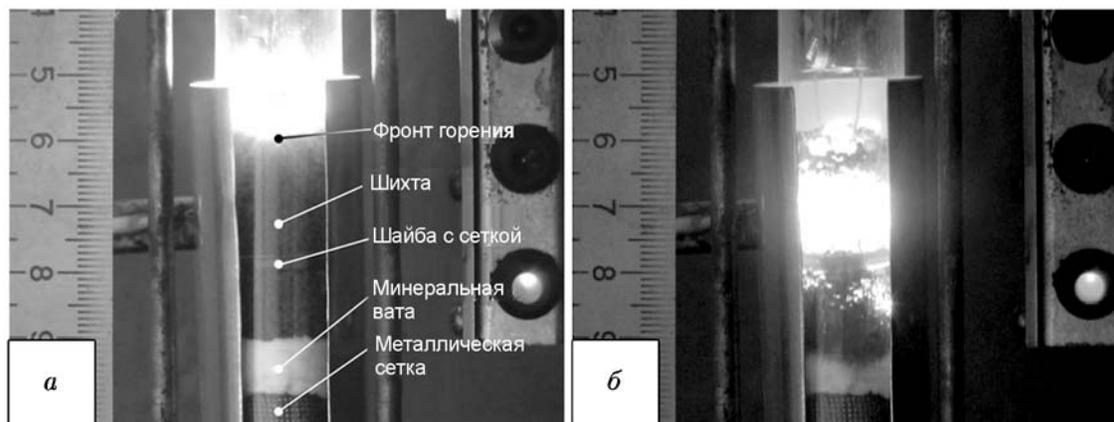


Рис. 5. Фотография процесса горения смеси, разделенной на две части металлической шайбой, в потоке аргона:

давление на верхнем торце — 2 атм, на нижнем — 1 атм, со стороны внешней части пробирки установлен экран из никелевой фольги, а — горение верхней части засыпки, б — горение нижней части засыпки

го газовыделения являются как титан, в котором по данным химического анализа содержится 0.08 % водорода [23, 24], так и продукты разложения поливинилбутираля. Поэтому, пока не сгорит вся гранула, примесный газ препятствует проникновению азота внутрь гранулы. После сгорания гранулы примесное газовыделение прекращается, и фильтрующийся между гранулами 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 [23]. В последнем случае ведущей является реакция карбидизации, а азотирование полупродукта происходит во втором фронте, в котором потребляется весь поступающий в образец азот. Причиной такого кардинального изменения механизма распространения зоны реакции являются, с одной стороны, облегчение фильтрации газа через образец (макроуровень), а с другой — более трудный подвод газа к каждой частице полупродукта из-за необходимости фильтрации внутрь гранулы, т. е. появление мезоуровня.

Для оценки влияния потерь тепла излучением на воспламенение нижней части засыпки были проведены специальные эксперименты. Для изменения условий лучистого теплообмена горячей смеси со стороны внешней части пробирки устанавливался экран из никелевой фольги толщиной 0.25 мм (рис. 5). При горении гранулированной смеси состава $Ti + 0.5C$ в потоке аргона (давление 2 атм на верхнем и

1 атм на нижнем торце) сгорала как верхняя, так и нижняя часть засыпки. Отметим, что без экрана из фольги нижняя часть засыпки не воспламенялась, даже если верхняя часть пробирки была заполнена гранулами состава $Ti + C$.

Для выяснения влияния потерь тепла излучением на горение сплошной засыпки из гранулированной шихты состава $Ti + 0.5C$ в потоке аргона (2 атм на верхнем и 1 атм на нижнем торце) со стороны внешней части пробирки устанавливался экран из никелевой фольги толщиной 0.25 мм. Для изменения показателя отражающей способности в ряде экспериментов внутренняя часть экрана была закрашена спиртовым маркером черного цвета.

Выяснилось, что экран оказывает существенное влияние на скорость горения смеси в потоке аргона, только если он не закрашен. Так, скорость горения смеси в потоке аргона увеличилась с 9.1 до 16.7 мм/с при установке незакрашенного и с 9.1 до 10.5 мм/с при установке закрашенного экрана. Следовательно, внешний теплообмен излучением оказывает заметное влияние на горение гранулированной засыпки.

Следует отметить, что в случае порошковой смеси состава $Ti + 0.5C$ установка экрана из никелевой фольги не давала заметного увеличения скорости горения, что свидетельствует о незначительном влиянии лучистых теплопотерь на закономерности горения порошковой смеси.

ВЫВОДЫ

Впервые изучены закономерности горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в спутном потоке азота и аргона.

Проанализированы возможные режимы горения гранулированных смесей, связанные с наличием более сложной иерархии масштабов (микро, макро и мезо), чем в случае порошковых смесей (микро, макро).

Показано, что время сгорания всего образца из гранул зависит как от времени сгорания каждой гранулы, так и от скорости передачи тепла между ними.

Обнаружено значительное (в несколько раз) увеличение скорости горения гранулированной смеси по сравнению с порошковой того же состава.

В отличие от порошковых смесей $Ti + 0.5C$, при горении гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в потоке азота наблюдался только один фронт, что связано с ведущей ролью реакции азотирования титана в механизме распространении фронта горения.

Доказано, что при распространении фронта горения в гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ существенную роль играет излучение.

Показано, что в механизме распространения волны горения гранулированной шихты существенную роль играют лучистые теплопотери.

Расчетными и экспериментальными методами доказано, что взаимодействие титана с активными компонентами в среде азота и аргона протекает по разным механизмам.

Установлено, что продув гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ спутным потоком аргона приводит к увеличению скорости горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов // Отчет ИХФ АН СССР. — 1971.
2. Авакян А. Б., Баграмян А. Р., Боровинская И. П., Григорян С. Л., Мержанов А. Г. Синтез карбонитридов переходных металлов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. — Черноголовка, 1975. — С. 98–1134.
3. Degreve J., Puszynski J., Hlavachek V. Synthesis of nitrides and hydrides by filtration combustion // Mater. Process by SHS / K. A. Gabriel et al. (Eds). — MTL-SP-87-3. — Watertown, MA, 1987. — P. 247–278.
4. А. с. 684849. 1976. Способ получения нитридов переходных металлов / Мержанов А. Г., Юхвид В. И., Боровинская И. П.
5. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. — М.: Торус Пресс, 2007. — С. 336.
6. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: справ. изд. / пер. с нем.; под ред. Ю. В. Левинского. — М.: Металлургия, 1988. — С. 319.
7. Сеплярский Б. С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.
8. Амосов А. П., Макаренко А. Г., Самборук А. Р., Сеплярский Б. С., Самборук А. А., Герасимов И. О., Орлов А. В., Яценко В. В. Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2011. — № 2. — С. 30–37.
9. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 241, № 1. — С. 72–75.
10. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. — М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН, Черноголовка, 1992. — С. 89–107.
11. Смоляков В. К., Максимов Ю. М., Прокофьев В. Г. Динамика формирования макроструктуры продукта при горении безгазовых систем // Математическое моделирование горения и взрыва высокоэнергетических систем. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2006. — С. 221–309.
12. Рогачев А. С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 2. — С. 38–47.
13. Рогачев А. С., Мержанов А. Г. К теории эстафетного распространения волны горения в гетерогенных системах // Докл. АН. — 1999. — Т. 365, № 6. — С. 788–791.
14. Рогачев А. С., Мукасян А. С., Варма А. Микроструктура самораспространяющихся волн экзотермических реакций в гетерогенных средах // Докл. АН. — 1999. — Т. 366, № 6. — С. 777–780.
15. Мержанов А. Г. Распространение твердого пламени в модельной гетерогенной системе // Докл. АН. — 1997. — Т. 353. — С. 504–507.
16. Околович Е. В., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение зоны горения в плавящихся конденсированных смесях // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 326–335.
17. Смоляков В. К. О «шероховатости» фронта безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 3. — С. 33–44.

18. Левашов Е. А., Богатов Ю. В., Миловидов А. А. Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан — углерод // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 27, №1. — С. 88–93.
19. Классен П. В., Гришаев И. Г. Основы техники гранулирования. — М.: Химия, 1982.
20. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. — М.: Машиностроение-1, 2007.
21. Беляев А. Ф., Боболев В. К., Коротков А. И., Сулимов А. А., Чуйко С. В. Переход горения конденсированных веществ во взрыв. — М.: Наука, 1973. — Т. 1. — С. 32.
22. Дейч М. Е. Техническая газодинамика. — Изд. 2-е, перераб. — М.; Л.: Госэнергоиздат, 1961.
23. Сеплярский Б. С., Брауэр Г. Б., Тарасов А. Г. Закономерности горения «безгазовой» системы $Ti + 0.5C$ в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 52–59.
24. Tarasov A. G., Seplyarskii B. S., Varinov Yu. N., Semenova V. N. Self-purification effect at titanium carbonitride synthesis in combustion regime // Mendeleev Commun. — 2011. — V. 21, N 5. — P. 289–290.
25. Бадалян В. Е., Кулешова Ю. П. Производство и применение поливинилбутирала. — М.: НИИТЭХИМ, 1984.
26. Сеплярский Б. С., Костин С. В., Брауэр Г. Б. Динамические режимы горения слоевой системы $Ti-(Ti + 0.5C)$ в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 44–51.
27. Лыков А. В. Теория сушки. — Изд. 2-е, перераб. и доп. — М.: Энергия, 1968.
28. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Костин С. В., Брауэр Г. Б. Закономерности горения смесей $Ti + 0.5C$ и $Ti + C$ насыпной плотности в спутном потоке инертного газа // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 30–37.
29. Сеплярский Б. С., Брауэр Г. Б., Тарасов А. Г. Механизм распространения фронта реакции в смеси $Fe_2O_3 + 2Al + 30\%Al_2O_3$ // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 7. — С. 79–85.
30. Сеплярский Б. С., Брауэр Г. Б., Тарасов А. Г. Механизм распространения фронта реакции в смеси $Cr_2O_3 + 2Al$ // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 3. — С. 69–74.
31. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии. — Черноголовка, 1975. — С. 174–188.
32. Физическая энциклопедия. Т. 5. Стробоскопические приборы: Яркость. — М.: Большая Рос. энцикл., 1998.
33. Carole D., Fréty N., Etienne-Calas S., Merlet C., Marin-Ayral R.-M. Microstructural and mechanical characterization of titanium nitride produced by S.H.S. // Mater. Sci. Engng: A. — 2006. — V. 419, is. 1–2. — P. 365–371.
34. Князик В. А., Мержанов А. Г., Соломонов Б. В., Штейнберг А. С. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 3. — С. 69–73.

Поступила в редакцию 18/VII 2012 г.