

# **ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ Ti+0.5C. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ, ТЕРМОВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ И ДАВЛЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕГО ГАЗА**

Н.А. Кочетов, Б.С. Сеплярский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия  
\*kolyan\_kochetov@mail.ru

В данной работе исследованы зависимости скоростей горения и изменения относительной длины образцов после горения от давления окружающей атмосферы и времени термовакuumной обработки (ТВО) для смеси Ti+0.5C. Показано, что ТВО смеси Ti+0.5C значительно (двукратно) увеличивает скорость горения, а также величину усадки образцов. Для гранулированной смеси Ti+0.5C впервые получены зависимости скоростей горения и изменения длины образцов после горения от времени механической активации (МА). Установлено, что МА уменьшает скорость горения смеси и вызывает значительный (трехкратный) рост образцов после горения. На основании конвективно-кондуктивной модели распространения волны реакции дано объяснение полученным в работе закономерностям горения.

До настоящего времени эксперименты по изучению закономерностей горения переходных металлов с неметаллами и, в частности, системы Ti+0.5C проводились в области высоких давлений инертного газа (десятки атмосфер) [1, 2], когда выделяющиеся примесные газы имеют малый объем. Было не ясно, как изменятся закономерности горения системы Ti+0.5C в области пониженных давлений инертного газа и, соответственно, значительного объема выделяющихся примесных газов. Возможно ли, вообще, будет реализовать горение этой смеси? Проведение синтеза карбида титана в вакууме представляет практический интерес, т.к. в этом случае при горении должна произойти более полная очистка конденсированных продуктов от примесных газов, содержащихся в исходной смеси. Последнее особенно актуально для смесей подвергнутых механической активации (МА), так как в процессе механической активации количество примесных газов в смеси увеличивается [3, 4]. Также, среди опубликованных работ отсутствуют данные о закономерностях горения МА смесей в области пониженных давлений инертного газа.

Предыдущим исследователям не удавалось получить прессованные образцы из МА смеси Ti+C [5], из-за их низкой прочности. Мы предположили, что решить эту проблему можно, произведя предварительное гранулирование исходной смеси перед МА. Ожидалось также, что гранулирование исходной смеси приведет к увеличению стабильности характеристик МА смесей, т.к. размеры гранул, в отличие от порошков, отличаются всего в два раза. Кроме того, в процессе МА гранулированной смеси будут выделяться газы за счет разложения поливинилбутираля, используемого в качестве связки при изготовлении гранул. Эти газы создадут защитную атмосферу и не позволят окислять продукты МА кислородом, содержащимся в воздухе.

На рис. 1а представлена зависимость скорости горения образцов, спрессованных из исходной смеси от времени ТВО. Видно, что удаление примесных газов из смеси посредством ТВО в течение 1 часа приводит к возрастанию скорости горения от 1 см/с до 1,8 см/с. При более длительной ТВО, из смеси удаляется больше примесных газов и наблюдается дальнейшее возрастание скорости горения. Эффект близкого к двукратному (от 2,3 до 5,1 см/с) возрастания скорости горения после ТВО на системе Ti+C был зафиксирован в работе [6]. После горения происходит усадка образцов, т.е. их длина уменьшается. Зависимость относительного изменения длины образцов от времени ТВО представлена на рис. 1б. Усадка образцов происходит под действием сил поверхностного натяжения из-за наличия достаточного количества жидкой фазы в продуктах, обеспечивающих их низкую вязкость [7]. ТВО приводит к уменьшению количества примесных газов, выделение которых в процессе горения препятствует усадке. С увеличением времени ТВО увеличивается величина усадки образцов (рис. 1.б).

По зависимостям скорости горения и относительного изменения длины образцов после горения от давления окружающей атмосферы аргона для исходных смесей и исходных смесей после ТВО видно, что ТВО, удаляя примесные газы, приводит к увеличению скорости горения в разы. Однако, после ТВО удаляются не все примесные газы, часть их остается в образце. Для образцов, прошедших ТВО, отклонение значений скорости горения от средней величины находится в пределах точности измерений, так как примесных газов становится значительно меньше.

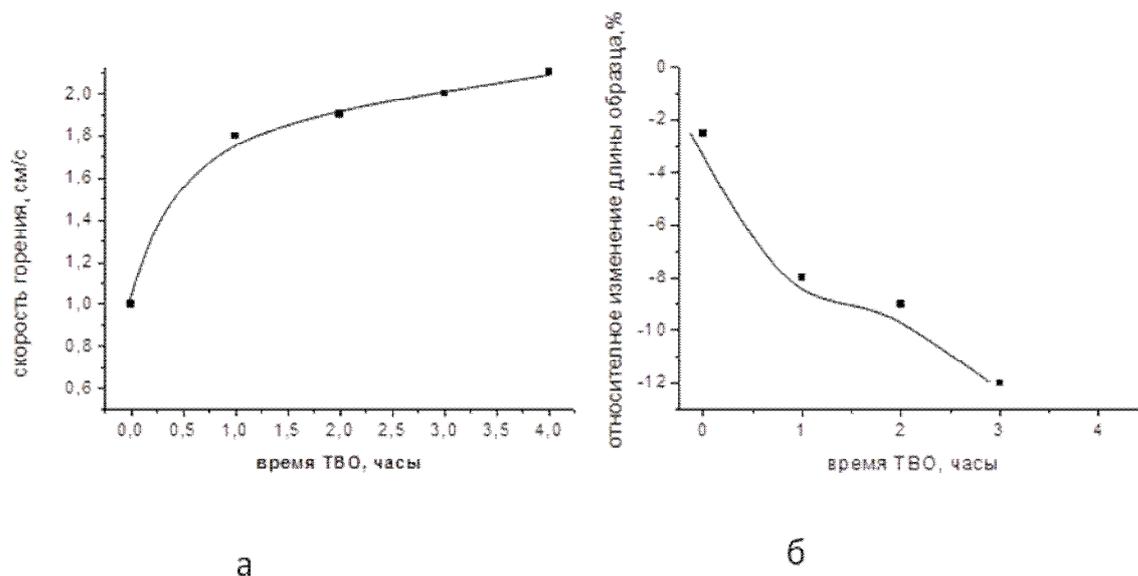


Рис.1. Зависимость скорости горения (а) и относительного изменения длины образцов после горения (б) от времени ТВО при давлении аргона 760 мм рт. ст.

Характер зависимостей относительного изменения длины образца после горения от давления аргона аналогичны для обеих смесей. С увеличением давления аргона уменьшается относительное изменение длины образца. Для исходной смеси без ТВО рост образца меняется усадкой при увеличении давления аргона до 760 мм.рт.ст. ТВО, удаляя примесные газы, приводит к значительному уменьшению относительного изменения длины образца после горения, причем во всем диапазоне изменения давления наблюдается усадка (отрицательное изменение длины).

После МА скорость горения смеси стала значительно меньше, чем у неактивированной смеси – 0,15 см/с после 1 мин МА, 0,6 см/с после 3 и 5 мин МА. Скорость горения исходной смеси составляла 1 см/с при тех же условиях. Фактором, уменьшающим скорость горения смеси, скорее всего, является увеличение количества примесных газов после МА [3, 4]. Примесные газы также образуются при разложении поливинилбутираля, используемого для гранулирования смеси. Кроме того, более высокое значение относительной плотности образцов из МА смеси приводит к увеличению затруднения для отвода примесных газов, что в соответствии с конвективно-кондуктивной моделью горения [8], также может уменьшать скорость горения. После ТВО значение скорости горения МА смеси приближается к значению скорости горения исходной смеси, при таком же времени ТВО. Скорость горения МА смесей после ТВО меняется от 1,3 до

1,6 см/с, скорость горения исходной смеси составляет 1,9 см/с после ТВО в течение такого же времени. Это свидетельствует о том, что основной вклад в уменьшение скорости горения смесей после МА вносят примесные газы.

Наличие в смеси после гранулирования и МА примесных газов приводит к значительному (около 300%) увеличению длины образцов. ТВО смесей после МА удаляет большую часть примесных газов. Небольшая часть примесных газов еще остается в смеси. Рост образцов из МА смеси после ТВО уменьшается более чем на порядок и не превышает 8%, однако наблюдается рост, а не усадка, как это было для образцов из исходной смеси после ТВО.

После МА большинство частиц сажи агломерируются с частицами титана, в результате чего поверхность частиц титана покрывается сажей, что мешает получению из смеси прессованного образца. Для подтверждения этого была предпринята попытка спрессовать образец из сажи, не увенчавшаяся успехом. После МА гранул меньшее количество сажи агломерируется с титаном, поверхность частиц титана покрыта сажей в меньшей степени. В результате после МА исходной смеси, как отмечалось выше, не удается получить прессованный образец, а после МА гранул удается.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. ТВО смеси  $Ti+0.5C$  значительно (двукратно) увеличивает ее скорость горения. С увеличением времени ТВО возрастает скорость горения и величина усадки образцов.
2. Зависимость скорости горения от давления аргона имеет максимум для исходной смеси. После ТВО отклонение скорости горения от среднего значения находится в пределах погрешности измерений, рост образца сменяется усадкой.
3. В процессе МА частиц титана покрываются сажей, что препятствует получению прессованных образцов. Предварительное гранулирование смеси, подвергаемой МА, позволяет решить эту проблему и изучить закономерности горения прессованных образцов.
4. МА уменьшает скорость горения смеси и вызывает значительный (трехкратный) рост длины образцов после горения. После ТВО скорость горения МА смесей приближается к скорости горения исходных смесей при том же времени ТВО. После ТВО на сгоревших образцах из МА смеси сохраняется небольшой рост (в пределах 8 %).

5. Полученные экспериментальные данные по закономерностям горения находят свое объяснение в рамках конвективно-кондуктивной модели горения.

### **Литература**

- [1] А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, ДАН, 204, 2, (1972) 366-369.
- [2] Процессы горения в химической технологии и металлургии, под ред. А.Г. Мержанова, Черноголовка, 1975, 253-258
- [3] S.G. Vadchenko. Inter. Jour. of SHS, 24, 2, (2015) 90–93.
- [4] Е.Н. Еремина, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, Н.А. Кочетов. Химия в интересах устойчивого развития, 13, 2, (2005) 197-204.
- [5] Б.В. Вьюшков, Е.А. Левашов, А.Г. Ермилов, А.Н. Питюлин, И.П. Боровинская, К.Н. Егорычев, ФГВ, 30, 5, (1994) 63-67.
- [6] Горение конденсированных и гетерогенных систем, Мат. VI Всесоюз. Симп. по горению и взрыву, Черноголовка, 1980, 74–77.
- [7] В.К. Смоляков, ФГВ, 26, 3, (1990) 55-61.
- [8] Б.С. Сеплярский, ДАН, 396, 5, (2004) 640-643.
- [9] Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий, под. ред. Е.Г. Аввакумова, Новосибирск, Издательство СО РАН, 2009.
- [10] N.A. Kochetov, S.G. Vadchenko, Inter. Jour. of SHS, 21, 1, (2012) 55–58.