

Васильев Дмитрий Сергеевич

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N
ИЗ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

Специальность 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель

Сеплярский Борис Семенович

кандидат физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник ИСМАН

Официальные оппоненты

Ермолаев Борис Сергеевич

доктор физико-математических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории взрывных процессов в
конденсированных средах, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр Химической физики им.
Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

Кислов Владимир Михайлович

кандидат физико-математических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории технологического горения,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр Проблем химической
физики и медицинской химии Российской академии наук,
г. Черноголовка

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный
исследовательский технологический университет
«МИСИС», г. Москва

Защита диссертации состоится « 04 » февраля 2026 года в 10:00 на заседании Диссертационного
совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул.
Академика Осипяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
https://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/vasilyev/vasilyev.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба
направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна д. 8,
ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте petrov@ism.ac.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Актуальность исследований в области получения керамических композиционных материалов не вызывает сомнений, поскольку эти материалы играют ключевую роль в машиностроении, ракетно-космической, авиастроительной и других высокотехнологичных отраслях. Во всем мире ведется научно-исследовательская деятельность, нацеленная на поиски новых и развитие уже существующих производительных, энергоэффективных методов получения порошковых многокомпонентных материалов с заданным химическим и фазовым составом. Несмотря на существующее разнообразие методов, на сегодняшний день производство порошков остается одной из наиболее наукоемких и экономически затратных стадий в технологическом процессе порошковой металлургии. Актуальность задачи, связанная с разработкой и развитием энергоэффективных методов получения порошковых материалов, становится еще более явной, если учитывать существенный прогресс в области использования аддитивных технологий в качестве метода получения изделий различного назначения.

Наиболее распространёнными методами получения керамических композиционных материалов остаются традиционные печные технологии, однако возможной перспективной альтернативой для получения многокомпонентных тугоплавких порошковых материалов является технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Технология СВС позволяет получать широкий класс керамических материалов благодаря экзотермической природе протекающих реакций, которые характеризуются значительным тепловым эффектом и достижением высоких температур в зоне реакции. Использование энергии химических взаимодействий позволяет минимизировать потребность в сложном и дорогостоящем технологическом оборудовании.

Однако любой технологический процесс требует учета множества разносторонних факторов, влияющих на свойства конечного продукта, и технология СВС не является исключением. Процесс горения гетерогенных порошковых систем давно является объектом интенсивных исследований, направленных на установление взаимосвязей между термодинамическими характеристиками, кинетикой химических реакций, структурной макрокинетикой, процессами структурообразования и свойствами конечного продукта. Исследования в этом направлении имеют важное значение, поскольку понимание закономерностей и механизмов горения в гетерогенных конденсированных порошковых средах позволит наиболее эффективно управлять процессом синтеза и оптимизировать его параметры.

С момента развития классических теоретических представлений о горении конденсированных порошковых смесей в процессах СВС сформировалось мнение о «безгазовой» природе процесса. Горение считалось «безгазовым», если примесные и адсорбированные на поверхности порошков газы не участвуют в химических реакциях либо если их малое содержание (1–2 мас.%) не оказывает значительного влияния на скорость распространения фронта горения. Позже было установлено, что примесное газовыделение может существенно влиять на процесс горения. Обобщение экспериментальных данных и развитие основанных на этом факте представлений было сделано в предложенной Б.С. Сеплярским конвективно-кондуктивной модели горения, в рамках которой примесное газовыделение определяется как критически важный параметр, оказывающий влияние на скорость распространения фронта горения и стабильность свойств материалов, получаемых методом СВС.

Для исследования влияния примесного газовыделения на процесс горения было предложено изменить макроструктуру образцов путем гранулирования исходной порошковой шихты и проводить синтез в реакторе проточного типа. Такая организация процесса позволяет минимизировать влияние примесного газа и исследовать макрокинетические закономерности

горения в условиях, приближенных к модельным, поскольку обеспечивается одномерная фильтрация выделяющихся газов.

Целью работы является экспериментально установить макрокинетические закономерности горения тройных тугоплавких систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N из порошковых и гранулированных смесей насыпной плотности и проанализировать полученные результаты с помощью известных теоретических моделей.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Установить зависимость скорости горения от содержания 5Ti+3Si в порошковых и гранулированных смесях насыпной плотности $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ при изменении свободного объема над шихтой.

2. В рамках конвективно-кондуктивной модели горения проанализировать изменение скорости горения порошковых смесей от содержания 5Ti+3Si при изменении свободного объема над шихтой. Количественно оценить меру влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей.

3. Установить зависимость скорости горения от содержания Ti+2B в порошковых и гранулированных смесях насыпной плотности $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ при изменении направления фильтрации примесного газа и содержания связующей добавки. Количественно оценить меру влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей.

4. На системах Ti-C-Si и Ti-C-B экспериментально проверить гипотезу о торможении скорости горения порошковых смесей в тройных системах вида $2\text{Me}+a\text{Y}+b\text{Z} = \text{MeY}_a+\text{MeZ}_b$ вследствие конкуренции реакций неметаллических компонентов (Y и Z) с расплавом металла (Me).

5. Разработать экспериментально-расчетную методику определения критических условий смены режимов горения для гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ и определить границы реализации кондуктивного и конвективного режимов горения.

6. Рассчитать коэффициент межфазового теплообмена для гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$, горящих в конвективном режиме.

7. Установить зависимость скорости горения гранулированных смесей Zr+0.5C в спутном потоке аргона. Проанализировать полученные экспериментальные данные с использованием теории фильтрационного горения и конвективной модели горения.

8. Предложить физическую модель распространения волны горения в системе Zr-0.5C в потоке аргона, учитывающую неоднородность проницаемости гранулированной шихты и образование зазора в пристеночной области.

9. Установить зависимость скорости горения гранулированных смесей Zr+0.5C и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ ($x = 20$ и 30 мас.%) в спутном потоке азота. Проанализировать полученные экспериментальные данные с использованием теории фильтрационного горения и конвективной модели горения.

10. Установить влияние объемного расхода азота на динамику фазового и химического состава гранулированных смесей Zr+0.5C и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ ($x = 20, 30$ мас.%) и рассчитать объемный поток газа, проходящего через фронт воспламенения, и количество азота, поглощаемого за фронтом воспламенения.

Научная новизна работы

1. Исследованы макрокинетические закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ насыпной плотности. Установлено, что изменение давления примесных газов над порошковой шихтой приводит к качественному изменению характера зависимости скорости горения от содержания 5Ti+3Si. Показано, что использование гранулированных смесей позволяет нивелировать влияние примесного газовыделения на процесс горения, при этом зависимость скорости горения от содержания 5Ti+3Si описывается

линейной функцией.

2. Исследованы макрокинетические закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ насыпной плотности. Обнаружено, что при горении гранулированных смесей в режиме спутной фильтрации примесного газа возможна смена режима горения с кондуктивного на конвективный исключительно за счет газов, содержащихся в исходных порошках. Предложена методика определения критических условий смены режима горения с кондуктивного на конвективный.

3. Впервые изучено влияние направления фильтрации примесного газа и содержания связующей добавки на скорость горения гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$. Показано, что в условиях свободного отвода и встречной фильтрации примесного газа происходит переход от конвективного режима горения к кондуктивному.

4. Экспериментальные исследования на системах Ti-C-Si и Ti-C-B установили, что существенным фактором, влияющим на скорость горения, является примесное газовыделение, в то время как конкуренция между реакциями неметаллических реагентов с расплавом титана не оказывает значимого влияния на скорость распространения фронта горения.

5. Рассчитан коэффициент межфазового теплообмена для гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$, горение которых протекает в конвективном режиме.

6. Впервые исследованы макрокинетические закономерности горения гранулированной смеси $\text{Zr}+0.5\text{C}$ в потоке аргона. Обнаружен новый режим горения, характеризующийся неоднородностью фронта и образованием зазора на границе между шихтой и кварцевой трубкой. Предложена физическая модель, в рамках которой экспериментальные данные описываются теорией фильтрационного горения.

7. Впервые исследованы макрокинетические закономерности горения гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ в потоке азота. Экспериментально-расчетным путем установлено, что в смеси $\text{Zr}+0.5\text{C}$ реализуется конвективный режим при расходе азота более 300 л/ч, а в смесях $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ – при расходе азота более 500 л/ч.

Практическая значимость работы

1. Установлено, что фазовый состав продуктов синтеза в системе Ti-C-Si представлен целевыми фазами TiC и Ti_5Si_3 , а в системе Ti-C-B – TiC и TiB_2 . Показано, что формирование фазового состава не зависит от условий проведения синтеза, макроструктуры и соотношения исходных компонентов.

2. Установлено, что в гранулированных смесях $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$, полученных без использования поливинилбутирала, переход горения в конвективный режим возможен за счет теплопереноса, обусловленного выделением примесного водорода. Полученный результат указывает на необходимость строгого контроля содержания примесного водорода в исходных материалах, применяемых в СВС.

3. Показано, что коэффициент теплообмена газа с гранулами, определенный по экспериментальным данным, может на порядок превышать значения, рассчитанные по известным из литературы формулам для теплообмена газа в зернистой среде. Установленное расхождение должно учитываться при расчетах и проектировании реакторов с зернистым слоем катализатора, в которых протекают экзотермические реакции.

4. Экспериментально доказана принципиальная возможность синтеза карбонитрида циркония ZrC_xN_y в реакторе проточного типа из гранулированной шихты при перепаде давления до 2 атм. По данным химического анализа максимальное содержание азота в продукте достигает 5.1 мас. %.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования закономерностей горения и фазового состава продуктов

синтеза в порошковых и гранулированных смесях $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$. Количественная оценка меры влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей.

2. Результаты исследования закономерностей горения и фазового состава продуктов синтеза в порошковых и гранулированных смесях $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$. Влияние направления фильтрации примесного газа, размера гранул и содержания связующей добавки на скорость горения гранулированных смесей. Количественная оценка меры влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей.

3. Экспериментально-расчетная методика определения критических условий смены режимов горения для гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ и определение границы реализации кондуктивного и конвективного режимов горения.

4. Расчет коэффициента межфазового теплообмена для гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$, горящих в конвективном режиме.

5. Результаты исследования закономерностей горения гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ в потоке аргона. Предложенная физическая модель распространения волны горения в системе $\text{Zr}-0.5\text{C}$ в потоке аргона, учитывающая неоднородность проницаемости гранулированной шихты и образование зазора в пристеночной области.

6. Результаты исследования закономерностей горения гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ в спутном потоке азота. Методика расчёта потока газа, проходящего через фронт воспламенения, и количества газа, потребляемого в зоне догорания.

7. Результаты исследования влияния объемного расхода азота на динамику изменения фазового и химического состава гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите:

Диссертационная работа Васильева Д.С. «Макрокинетические закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тройных систем $\text{Ti}-\text{C}-\text{Si}$, $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$, $\text{Zr}-\text{C}-\text{N}$ из гранулированных смесей» соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» – формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассмотрены вопросы общей и структурной макрокинеки, физико-химических превращений в экстремальных условиях, а также особенности механизмов горения гетерогенных систем, проведены исследования закономерностей горения порошковых и гранулированных конденсированных систем. С позиции материалообразующего применения процесса горения рассмотрено использование гранулированных смесей вместо порошковых, что представляет ценность для развития научных основ синтеза композиционных порошковых материалов в режиме горения.

Диссертационная работа соответствует областям исследования паспорта специальности:

пункт 1 «...механизмы химического превращения ...»;

пункт 2 «...поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях...»;

пункт 7 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения ...макрокинетика процессов горения ...»;

пункт 8 «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: 21-я Международная школа-конференция имени Б.А. Калина для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», Москва, 17 – 19 октября 2023, НИЯУ МИФИ; XX

Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» 17 – 20 октября 2023, Москва, ИМЕТ РАН; 22-я Международная школа-конференция имени Б.А. Калина для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Перспективные технологии получения материалов и методы их исследования», Москва, 15 – 17 октября 2024, НИЯУ МИФИ; XVI International Symposium on «Self-propagating High-Temperature Synthesis» (SHS) September 9-13, 2024 in Yerevan, Armenia.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 10 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 6 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций.

Личный вклад автора

Автором работы проведен систематический литературный обзор по тематике исследования, совместно с научным руководителем сформированы цель и задачи работы. Автор самостоятельно занимался подготовкой исходных порошковых и гранулированных смесей, а также проведением экспериментов в реакторе проточного типа как при отсутствии, так и при наличии внешнего потока газа. При непосредственном участии автора получены и проанализированы экспериментальные данные по скоростям горения порошковых и гранулированных тройных систем Ti-C-Si, Ti-C-B, Zr-C-N в различных условиях с использованием известных теоретических моделей горения. Выполнены расчеты влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей, скорости горения вещества гранул и времени передачи горения от гранулы к грануле, предложена методика определения критических условий смены режимов горения в гранулированных смесях, рассчитаны коэффициенты теплообмена газового потока с гранулированной засыпкой, а также количество газа, проходящего через фронт воспламенения и поглощаемого в зоне догорания. Автор принимал непосредственное участие при написании научных статей в высокорейтинговые журналы и представлял результаты на научных конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается комплексным и разносторонним подходом к проведению исследования. Повторяемость и воспроизводимость экспериментальных данных свидетельствует о корректности выбранных методик. Согласованность экспериментальных результатов с теоретическими моделями подтверждает их надежность. Применение современных методов анализа продуктов синтеза обеспечивает высокую точность при определении состава и структуры получаемых материалов. Достоверность также подтверждена публикациями в высокорейтинговых журналах, участием в российских и международных конференциях, а также докладами на научных семинарах.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа содержит введение, 6 глав, выводы и список использованных источников. Общий объем работы составляет 151 страницу, включая 43 рисунка, 14 таблиц и библиографию, содержащую 150 наименований.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПГ – примесное газовыделение; ПВБ – поливинилбутираль; ККМГ – конвективно-кондуктивная модель горения; ТФГ – теория фильтрационного горения; РФА – рентгенофазовый анализ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, а также отражены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор теоретических основ процесса СВС. Проанализированы работы, посвященные влиянию ПГ и капиллярного растекания расплава на закономерности горения порошковых СВС-составов. Изложены основные положения ККМГ. Подробно рассмотрены особенности горения гранулированных смесей, а также их преимущества перед порошковыми смесями. На основе анализа литературных источников сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе диссертационной работы приведены данные об исходных порошковых материалах и реагентах (таблица 1). Описаны методики гранулирования порошковых смесей, измерения насыпной плотности гранулированных смесей, а также определения плотности отдельных гранул. Представлена схема экспериментальной установки, используемой для исследования закономерностей горения, и описаны условия проведения экспериментов при различных режимах фильтрации газов: спутной, встречной и при свободном отводе газа через зазор. Описаны методики измерения скорости фронта горения, экспериментальной температуры и анализа продуктов синтеза.

Таблица 1 – Характеристики исходных реагентов

Материал	Марка	Чистота, %	Размер частиц, мкм	
			до 50 мас. %	до 90 мас. %
Ti	ПТМ	99	< 105	< 169
Zr	ПЦРК-1	97.6	< 14	< 38
Si	П/п	99.9	< 27	< 68
C (сажа)	П-803	99.9	< 2.5	< 4
B (аморфный)	Б-99А	99.9	< 2.4	< 13
Спирт этиловый технический 95%; поливинилбутираль				
Ar (99.993%) и N ₂ (99.6%)				

Методика гранулирования порошковой смеси включает следующие этапы: перемешивание порошков в гравитационном смесителе с металлическими шарами (масса шаров к массе шихты 1:1) в течение 4 ч; добавление 4%-го спиртового раствора ПВБ в порошковую шихту с последующей гомогенизацией; протирание полученной массы через лабораторное сито; сушка сформированных гранул на воздухе в течение 12 ч; рассев высушенных гранул на фракции. Массовое содержание ПВБ в гранулированной смеси не превышало 1%. Для проверки влияния добавки ПВБ на скорость горения и фазовый состав продуктов синтеза **в главе 4** проводились эксперименты с гранулированными смесями, полученными без ПВБ (гранулирование этиловым спиртом).

В работе использовались три фракции гранул: мелкая (0.4–0.8 мм), широкая (0.6–1.6 мм) и крупная (1.4–2 мм), со средними размерами $D = 0.6, 1.1$ и 1.7 мм, обозначенные как $D_{0.6}, D_{1.1}$ и $D_{1.7}$, соответственно. Исследования процессов горения систем Ti-C-Si (**глава 3**) и Ti-C-B (**глава 4**) проводились с гранулами $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$, а системы Zr-0.5C в спутном потоке аргона (**глава 5**) и азота (**глава 6**) – с гранулами $D_{1.1}$.

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1. В качестве реактора использовалась кварцевая трубка диаметром 20 мм, высотой 90 мм и толщиной стенки 2 мм (6). Порошковая или гранулированная шихта засыпалась в трубку с предварительно вставленной подложкой (7); высота засыпки составляла 40–50 мм. Далее трубка с шихтой помещалась в установку. Инициирование горения осуществлялось с верхнего торца шихты тепловым импульсом от вольфрамовой спирали (5). Перед каждым экспериментом смесь продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм. Параметры внешнего потока газа контролировались с помощью датчиков давления (3) и расхода (2), данные с которых передавались на персональный компьютер через модульную систему сбора данных QMBox.

Процесс горения записывался на цифровую видеокамеру SONY FDR AX-700 при скорости

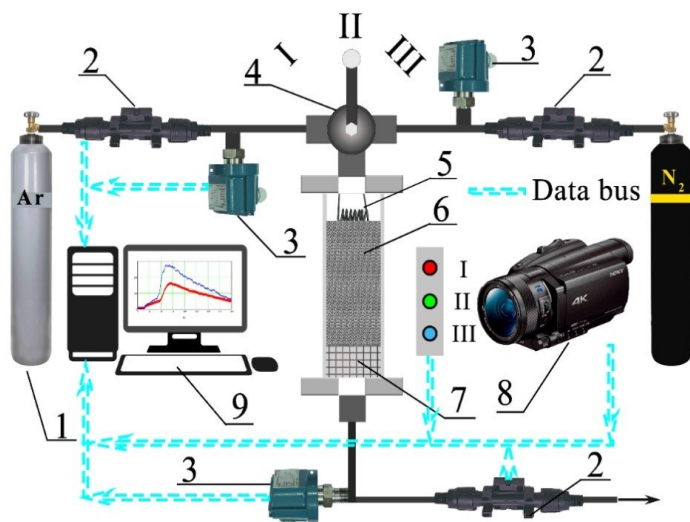


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки.
1 – баллон с аргоном, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа (I – азот; II – аргон; III – подача перекрыта), 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта в кварцевой трубке, 7 – подложка из минеральной ваты, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры

режима в гранулированных смесях, эксперименты проводились с использованием вставки из металлической сетки, создающей зазор 1.5 мм между стенкой кварцевой трубки и шихтой (рисунок 2г). При такой организации эксперимента обеспечивается отвод газа в зазор, что исключает влияние потока газа на скорость горения.



Рисунок 2 – Внешний вид исходной шихты и кадры горения состава $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ с $X = 0.6$: а – порошковая смесь; б и в – гранулированные смеси $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$; г – гранулированная смесь внутри вставки из металлической сетки

Фракционный состав порошков определялся методом лазерной гранулометрии (MicroSizer 201). Фазовый состав продуктов синтеза исследовался с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в CuK_α -излучении, идентификация фаз проводилась по базе данных ICDD PDF2. Параметры элементарной ячейки карбонитридов циркония (глава 6) уточнялись с добавлением эталона кремния. Полнопрофильный анализ проводился в программе JANA2006. Содержание азота в карбонитридах циркония определялось методом Кьельдаля. Термодинамические расчеты адиабатической температуры горения и предполагаемого фазового состава продуктов синтеза выполнялись в программном комплексе «Thermo».

съемки 100–250 кадров/с. Скорость горения определялась методом покадровой обработки видеозаписей. Значения скоростей горения являются средними по результатам 3–4 экспериментов для каждого состава. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10%.

На рисунке 2 представлены фотографии исходных порошковой и гранулированной смесей, а также кадры горения состава $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ с $X = 0.6$.

Исследование влияния примесного или внешнего потока газа на процесс горения проводилось при различных условиях фильтрации. Основная часть экспериментальных данных получена в условиях спутной фильтрации (рисунок 2а, б, в), т.е. когда направление фильтрации газа совпадает с направлением движения фронта горения. Чтобы исключить возможность реализации конвективного

В третьей главе проведено исследование влияния макроструктуры пористой среды и примесного газовыделения на макрокинетические закономерности горения тройной системы Ti-C-Si. Экспериментальные данные показали, что скорость горения порошковых смесей насыпной

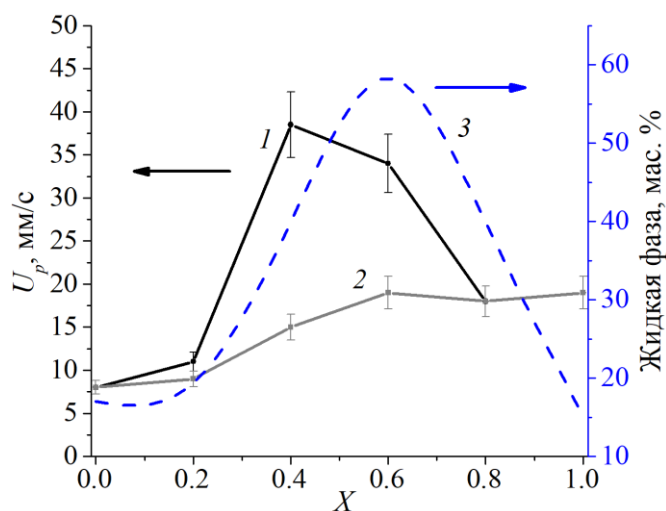


Рисунок 3 – Зависимость скорости горения порошковых смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ от X :

1 – свободный объем над шихтой 5 см^3 ; 2 – свободный объем над шихтой 30 см^3 ; 3 – массовая доля содержания жидкой фазы в реакционной смеси

распространение волны горения определяется движением слоя расплава под действием капиллярных сил и перепада давления примесного газа перед и за фронтом горения.

Гранулированная шихта позволяет устранить сплошной жидкий слой, характерный для порошковых смесей, и, благодаря высокой газопроницаемости засыпки, минимизировать влияние ПГ на скорость горения. Изменение свободного объема над гранулированной засыпкой не оказывало влияния на скорость горения. Переход к гранулированным смесям сопровождался инверсией зависимости скорости горения от X (рисунок 4). В отличие от порошковых смесей, в гранулированных при $X = 0$ скорость горения более чем в два раза выше, чем при $X = 1$. Зная экспериментальную скорость горения гранулированных смесей U_{gr} для двух фракций гранул, по

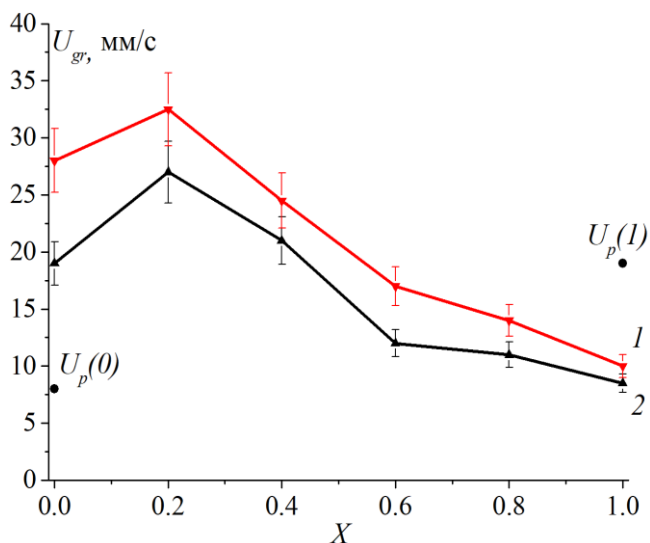


Рисунок 4 – Скорость горения гранулированных смесей от X : 1 – гранулы $D_{1.7}$; 2 – гранулы $D_{0.6}$

плотности U_p системы $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$, где X – доля содержания $5\text{Ti}+3\text{Si}$, зависит от состава смеси и свободного объема над шихтой (рисунок 3). Изменение свободного объема над порошковой шихтой с 5 до 30 см^3 приводило к существенному изменению скорости горения составов с $X = 0.4$ и 0.6 . При свободном объеме 5 см^3 скорость горения для смесей с $X = 0.4$ и $X = 0.6$ значительно превышала значения для бинарных смесей. Увеличение свободного объема до 30 см^3 приводило к снижению скорости горения этих составов, приближая их значения скорости к бинарной смеси $5\text{Ti}+3\text{Si}$.

Из экспериментов следует, что снижение давления примесного газа за фронтом горения приводит к уменьшению скорости горения. Полученные результаты объяснены в рамках ККМГ, согласно которой распространение волны горения определяется движением слоя расплава под действием капиллярных сил и перепада давления примесного газа перед и за фронтом горения. Из экспериментов следует, что снижение давления примесного газа за фронтом горения приводит к уменьшению скорости горения. Полученные результаты объяснены в рамках ККМГ, согласно которой

$$\begin{cases} U_1 = \frac{U_{in} \cdot D_1}{(D_1 + U_{in} \cdot t_{ig})} \\ U_2 = \frac{U_{in} \cdot D_2}{(D_2 + U_{in} \cdot t_{ig})} \end{cases} \quad (1)$$

Подстановка в (1) экспериментальных значений U_{gr} для гранул $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$ и расчет скорости горения вещества гранул U_{in} , являющейся эквивалентом скорости горения порошковой смеси U_p , но без влияния ПГ, позволили определить меру влияния ПГ на скорость горения порошковых смесей через отношение U_{in}/U_p .

Сравнительный анализ U_p и U_{in} (рисунок 5) показал, что наибольшее тормозящее влияние ПГ оказывает на составе с $X = 0$ ($U_{in} > U_p$), что связано с замедлением скорости горения порошковой смеси из-за выделения примесного газа перед фронтом горения. Аналогичный результат наблюдался для $X = 0.2$. Для смесей с $X = 1$ $U_{in} < U_p$ за счет выделения примесных газов за фронтом горения, что, согласно ККМГ, приводит к увеличению скорости горения. Для смесей с $X = 0.4$ и $X = 0.6$ скорость горения вещества гранул U_{in} ниже U_p при объеме 5 см^3 , но выше при объеме 30 см^3 , что подтверждает влияние условий проведения эксперимента на скорость горения.

РФА продуктов синтеза показал, что фазовый состав не зависит от макроструктуры исходных образцов и условий проведения эксперимента. Продуктами синтеза являются две фазы: TiC и Ti_5Si_3 . Предположив, что для скорости горения вещества гранул U_{in} справедливо правило аддитивности, U_{in}^* была выражена как сумма скоростей горения стехиометрических бинарных смесей с учетом их массовых долей:

$$U_{in}^* = (1-X)U_{in}(\text{Ti} + \text{C}) + X \cdot U_{in}(5\text{Ti} + 3\text{Si}) \quad (2)$$

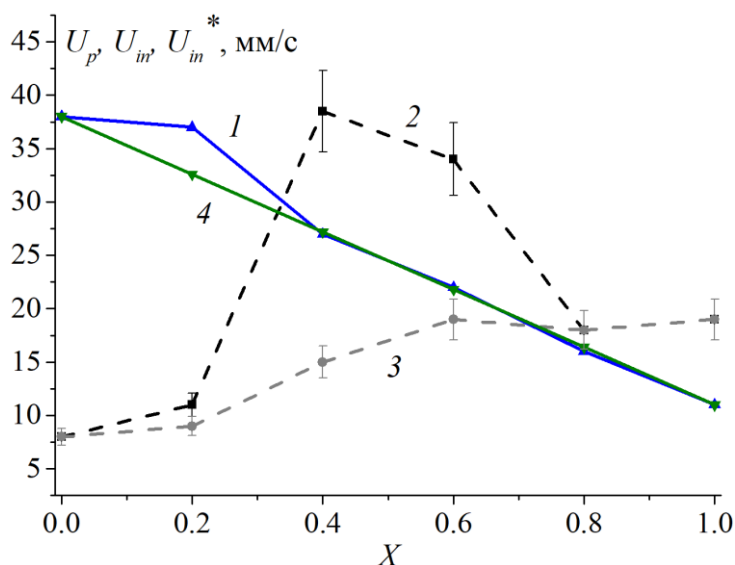


Рисунок 5 – Зависимость скорости горения от X : 1 – вещества гранул U_{in} по (1); 2 – порошковой смеси при объеме 5 см^3 ; 3 – при объеме 30 см^3 ; 4 – скорость U_{in}^* по формуле (2)

Полученные значения U_{in}^* (рисунок 5, линия 4) близки к U_{in} (линия 1), рассчитанным на основе экспериментальных данных горения гранулированных смесей. Это подтверждает, что основной причиной немонотонного изменения скорости горения порошковых смесей $(1-X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$ является не конкуренция процессов горения бинарных смесей, а влияние примесных газов.

В четвертой главе проведено исследование макрокинетических закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей системы Ti-C-B и определен коэффициент теплообмена фильтрующегося газа с гранулами. На рисунке 6 представлен график зависимости скорости горения порошковых U_p и гранулированных смесей U_{gr} насыпной плотности системы $(1-X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(\text{Ti} + 2\text{B})$ от X , где X – доля содержания $\text{Ti} + 2\text{B}$. Увеличение X в порошковых смесях (линия 1) приводит к немонотонному росту скорости горения, при этом экспериментальная и адиабатическая температуры горения изменяются незначительно. По данным РФА, продукты горения состоят из двух фаз: TiC и TiB_2 , что согласуется с расчетами в программе «Thermo». Согласно литературным данным, при горении $\text{Ti} + \text{C}$ выделяется около $20\text{--}40 \text{ см}^3/\text{г}$ примесного газа, а при горении $\text{Ti} + 2\text{B}$ объем выделяющегося газа достигает $80\text{--}100 \text{ см}^3/\text{г}$. При этом основная часть примесного газа (более 90 мас.%) приходится на водород. Из ККМГ следует, что выделение примесного газа за фронтом приводит к увеличению скорости горения, а выделение перед фронтом – к снижению. Количественно определить влияние ПГ в порошковых смесях на скорость горения не

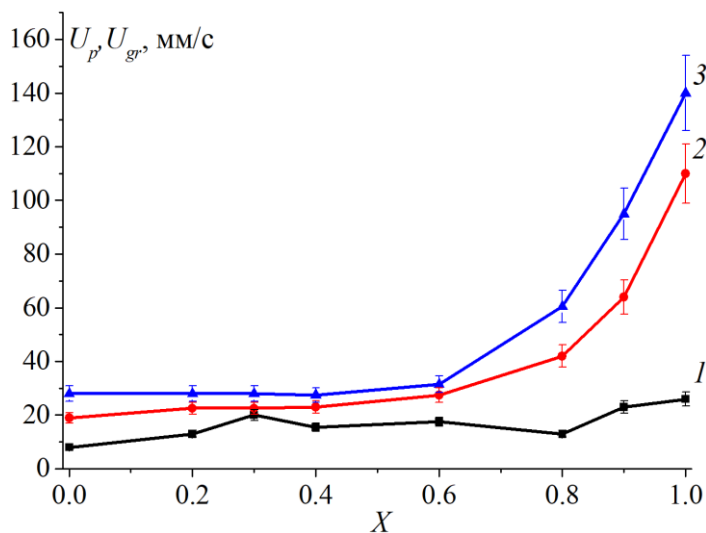


Рисунок 6 – Зависимость скорости горения в системе $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{В})$ от X : 1 – порошковая смесь; 2 – гранулы $D_{0.6}$; 3 – гранулы $D_{1.7}$

характеризуется более высокой скоростью горения по сравнению с кондуктивным, за счет поджигания потоком горячего газа гранул с поверхности.

Для гранулированных смесей с $X \leq 0.6$ выполнен расчет времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} и скорости сгорания вещества гранул U_{in} по системе уравнений (1), а также оценена мера влияния ПГ на скорость горения порошковых смесей через отношение U_{in}/U_p (таблица 2). Расчет показал, что тормозящее влияние примесного газа для смесей $0.2 \leq X \leq 0.6$ ниже, чем для смеси с $X = 0$, несмотря на более высокое содержание примесного газа в $\text{Ti}+2\text{В}$.

Таблица 2 – Значения насыпной плотности гранулированной смеси ρ_s , U_p , скорость горения гранулированных смесей двух размеров ($U_{0.6}$ и $U_{1.7}$) и результаты расчета U_{in} , t_{ig} , U_{in}/U_p .

X	ρ_s , г/см ³	U_p , мм/с	$U_{0.6}$, мм/с	$U_{1.7}$, мм/с	U_{in} , мм/с	t_{ig} , мс	U_{in}/U_p
0	0.86	8	19	28	38	16	4.75
0.2	0.85	13	22.5	28	32	8	2.46
0.3	0.86	20	22.5	28	32	8	1.6
0.4	0.87	15.5	23	27.5	31	6.5	2
0.6	0.86	17.5	27.5	31.5	34	4.3	1.94

Для проверки гипотезы о смене режима горения с кондуктивного на конвективный в гранулированных смесях с $X > 0.6$ проведены эксперименты с гранулами, полученными без ПВБ. Предполагалось, что при отсутствии связующей добавки скорость горения снизится, поскольку количество примесного газа в системе уменьшится. Эксперимент показал, что скорость горения гранул $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$ смесей с $X = 0.6$ и $X = 0.8$ не изменилась, однако на составах с $X = 0.9$ и $X = 1$ наблюдался рост скорости (рисунок 7, линии 1 и 2). Полученный результат свидетельствует о возможности реализации конвективного режима горения только за счет примесного газа, содержащегося в исходных порошках, основная часть которого приходится на водород. Причиной увеличения скорости горения гранул без ПВБ, вероятно, являются более «легкие» условия зажигания, т.к. в случае с гранулами, содержащими ПВБ, затрачивается дополнительное время и тепло на процесс разложения ПВБ в поверхностном слое гранулы перед началом воспламенения.

Далее было проведено исследование влияния изменения направления фильтрации примесного газа со спутного на встречное. Встречный режим фильтрации реализовывался путем

представляется возможным, поскольку неизвестно распределение газа, выделяющегося перед и за фронтом горения.

Переход от порошковых смесей к гранулированным сопровождается кардинальным изменением характера зависимости. На линиях 2 и 3 наблюдаются два характерных участка: $X \leq 0.6$, где скорость горения изменяется незначительно (28–31 мм/с), и $X > 0.6$, где происходит значительный рост скорости (до 144 мм/с). На участке с $X \leq 0.6$ горение происходит в кондуктивном режиме, т.е. передача тепла между гранулами осуществляется за счет теплопроводности. На участке с $X > 0.6$, предположительно, происходит смена режима горения на конвективный, который

перекрытия отверстия для отвода газа в нижнем торце установки и обеспечения выхода газа через три продольных отверстия в верхней части кварцевой трубки. Экспериментальные данные для скоростей горения гранул $D_{1.7}$ с ПВБ и без ПВБ смесей с $X \geq 0.6$ во встречном режиме фильтрации примесного газа показали, что для состава с $X = 0.6$ изменение направления фильтрации, независимо от наличия ПВБ, привело к снижению скорости горения примерно на 6 мм/с, для состава с $X = 0.8$ скорость горения уменьшилась вдвое, а с $X = 1$ – втрое по сравнению со спутным режимом. В условиях отсутствия ПВБ скорость горения во встречном режиме оказалась выше, что, по-видимому, связано с влиянием процесса разложения ПВБ на время зажигания.

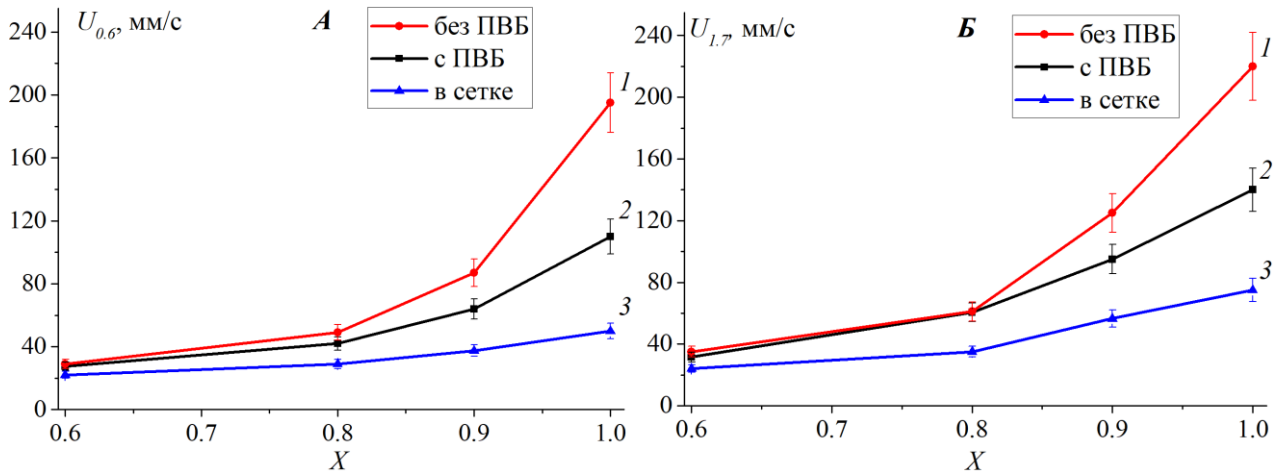


Рисунок 7 – Зависимость скорости горения гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{В})$ от X :
 А – гранулы $D_{0.6}$; Б – гранулы $D_{1.7}$. 1 – без ПВБ; 2 – с ПВБ; 3 – с отводом газа в зазор

Из полученных экспериментальных данных следует, что наличие спутного потока примесного газа увеличивает скорость горения гранулированных смесей с $X > 0.6$. Для определения кондуктивной скорости горения U_0 , т.е. скорости без влияния теплопереноса спутным потоком газа, проводились эксперименты с использованием вставки из металлической сетки, обеспечивающей отвод выделяющегося газа в зазор (см. рисунок 2з). Результаты экспериментов в металлической сетке показали, что скорость горения для обеих фракций гранул снизилась (рисунок 7, линия 3).

Из полученных экспериментальных данных следует, что высокая скорость горения составов с $X > 0.6$ в условиях спутной фильтрации объясняется переходом горения в конвективный режим, в котором воспламенение гранулы происходит за счет нагрева поверхностного слоя потоком горячего газа. В конвективном режиме структура фронта волны горения на масштабе гранулы является двумерной: 1) видимый фронт горения – это фронт воспламенения гранулы с поверхности (зажигание потоком газа; 2) фронт горения внутри гранулы (движение фронта от поверхности гранулы к центру). Одновременно с этим идет процесс разложения ПВБ и выделения примесного газа в прогретом слое гранулы h . Толщина слоя h зависит от скорости горения вещества гранул U_{in} . Определив кондуктивную скорость горения U_0 для смесей с $X > 0.6$ для гранул $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$ (рисунок 7, линия 3), по системе уравнений (1) были рассчитаны U_{in} и время передачи горения между гранулами t_{ig} (таблица 3).

Численные оценки времени воспламенения $\tau_{ig} = D/U_{gr}$ и времени тепловой релаксации гранулы $t_h = D/4a_c$ (где $a_c = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) показывают, что для $D_{1.7}$ при $X = 0.8$ время воспламенения составляет 0.028 с, при $X = 1$ – 0.012 с; для $D_{0.6}$ – 0.014 и 0.006 с, соответственно. Время тепловой релаксации для $D_{1.7}$ составляет 0.72 с, для $D_{0.6}$ – 0.09 с. Таким образом, необходимое условие для реализации конвективного режима горения (3) выполняется:

$$t_h \gg \tau_{ig} \quad (3)$$

Это свидетельствует о том, что к моменту воспламенения прогревается только поверхностный слой гранулы толщиной h , т.е. основная часть примесных газов выделяется за

видимым фронтом горения.

В критических условиях смены режима горения выполняется следующее балансное соотношение, связывающее количество примесного газа на грамм смеси w_H , необходимое для прогрева горячим газом слоя толщиной h до температуры воспламенения гранулы T_{ig} :

$$(T_g - T_{ig}) U_{gr} w_H \rho_s c_g = (T_{ig} - T_0) U_{gr} \rho_s c_s 3h / r \quad (4)$$

где T_g – температура газа (3190 К); T_{ig} – температура воспламенения гранулы (1933 К – температура плавления Ti), T_0 – начальная температура (300 К); U_{gr} – экспериментальная скорость горения гранул, h – глубина слоя, который необходимо нагреть до T_{ig} потоком ПГ ($h = a_c / U_{in}$), w_H – массовая доля водорода в исходной смеси, c_g – теплоемкость газа при н.у. ($15 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К)); ρ_s – насыпная плотность и c_s – удельная теплоемкость пористого вещества (630 Дж/(кг·К)).

Согласно экспериментальным данным, критическим условиям перехода горения в конвективный режим соответствует состав с $X = 0.6$. Для этого состава $U_{in} = 27$ мм/с, тогда толщина прогретого поверхностного слоя гранулы $h = 37$ мкм. Из соотношения (4) массовая доля газа в смеси w_H по отношению к насыпной плотности гранулированной смеси составляет $w_H = 8.2 \cdot 10^{-3}$. Тогда объем водорода на грамм смеси в критических условиях $V_{кр} = w_H / \rho_H$, (где ρ_H плотность водорода при н.у., $\rho_H = 0.09$ кг/м³) составляет $V_{кр} = 90.5$ см³/г. Зная, что в процессе горения из Ti+2В выделяется примерно в 4 раза больше газа, чем из Ti+C, было определено содержание водорода на грамм смеси для остальных составов, горящих в конвективном режиме (таблица 3).

Таблица 3 – Сводная таблица экспериментальных данных и результатов расчета

X	U_{gr} , мм/с		U_f , мм/с		U_{in} , мм/с	t_{ig} , мс	c_s , Дж/кг·К	V , см ³ /г	G , кг/м ² ·с		$w_H \cdot 10^{-3}$
	$D_{0.6}$	$D_{1.7}$	$D_{0.6}$	$D_{1.7}$					$D_{0.6}$	$D_{1.7}$	
0.6	27.5	31.5	27.2	27.2	27	3.5	630	90	0.2	0.23	8.2
0.8	42	60.5	37.5	45.2	42	5.5	650	111	0.37	0.53	9.7
1	110	140	67.2	101	100	6.2	675	130	1.14	1.45	12

Для проверки соответствия рассчитанных значений содержания водорода в смеси экспериментальным данным были проведены расчеты скорости горения U_f по ТФГ с w_H (таблица 3). Результаты расчетов показали, что экспериментальные значения скорости горения для гранул $D_{1.7}$ с $X \geq 0.6$ и для гранул $D_{0.6}$ с $X \geq 0.8$ не могут быть объяснены в рамках кондуктивного режима, что подтверждает реализацию конвективного режима для этих составов.

Коэффициент теплообмена α_h между пористым веществом и газом описывается через числа Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля, а также набором теплофизических параметров газа и вещества.

С другой стороны, коэффициент теплообмена α^* можно определить на основе экспериментальных данных о времени зажигания, используя известную зависимость между временем нагрева до температуры зажигания при граничных условиях 3-го рода и коэффициентом теплообмена. Результаты расчета коэффициента теплообмена на основе теоретических формул α_h и экспериментальных данных α^* для $D_{1.7}$ и $D_{0.6}$ приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты расчета коэффициента теплообмена гранулированных смесей $X \geq 0.6$ по теоретическим формулам α_h и на основе экспериментальных данных α^*

X	α_h , Вт/м ² ·К	α^* , Вт/м ² ·К	Поправочный коэффициент
$D_{1.7}$			
0.6	580	17920	30.9
0.8	1353	14290	10.5
1	3683	13460	3.65
$D_{0.6}$			
0.8	939	14290	15.2
1	2890	13460	4.6

Рассчитанные значения α^* и α_h существенно отличаются, что указывает на невозможность объяснения конвективного режима горения на основе теоретического подхода, поскольку данный расчет предназначен для химически инертных сред. Таким образом, удалось определить коэффициент теплообмена между поверхностью гранул и фильтрующимся газом в условиях, когда внутренний теплообмен не является лимитирующим фактором.

В пятой главе, с целью установить влияние тепломассопереноса потоком газа на условия синтеза карбонитрида циркония, проводилось исследование макрокинетических закономерностей горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в спутном потоке инертного газа (аргона). На рисунке 8

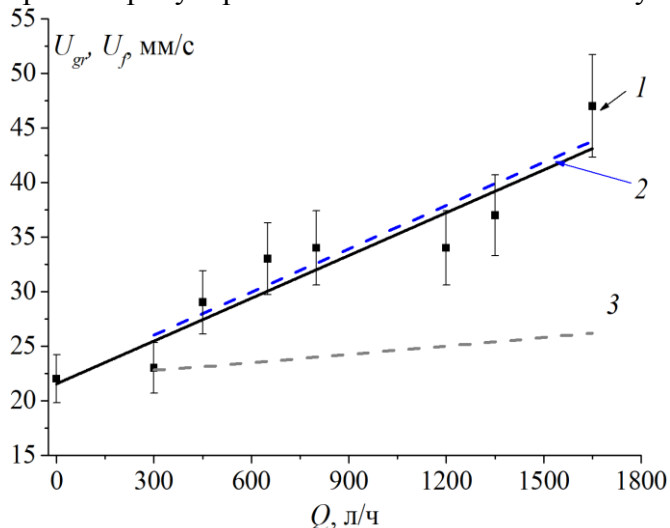


Рисунок 8 – Скорость горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в потоке аргона:

1 – эксперимент, 2 – расчеты по ТФГ; 3 – расчет по ТФГ с учетом неоднородности

линии 1 представлена зависимость скорости горения U_{gr} гранулированной смеси $Zr+0.5C$ от объемного расхода аргона Q . При $Q > 300$ л/ч наблюдался существенный рост скорости горения. В диапазоне расходов $0 \leq Q \leq 1650$ л/ч скорость горения увеличивается более чем в два раза – с 22 до 47 мм/с.

Прежде чем приступить к анализу экспериментальных данных в рамках кондуктивной и конвективной моделей горения, необходимо было определить влияния ПГ на скорость горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$. Для этого определялась скорость горения в металлической сетке U_0 (см. рисунок 2з) без внешнего потока аргона. Результаты показали, что ПГ не оказывает влияние на скорость горения: $U_0 = U_{gr} = 22$ мм/с.

Согласно ТФГ, увеличение скорости горения при спутном потоке газа связано с переносом тепла от сгоревших продуктов в зону горения. Зависимость фильтрационной скорости горения U_f от расхода газа выражается соотношением:

$$U_f = U_0 + c_g G_g / c_s \rho_s \quad (5)$$

где U_0 – скорость горения в отсутствие потока газа, c_g – теплоемкость аргона, G_g – удельный массовый расход газа, c_s – теплоемкость исходной смеси, ρ_s – насыпная плотность исходной гранулированной шихты. В расчетах использовали следующие значения параметров: $c_g = 520$ Дж/(кг·К), $\rho_s = 1.6 \cdot 10^3$ кг/м³ (н.у.); удельная теплоемкость смеси $Zr+0.5C$ определялась по удельной теплоемкости компонентов $c_s = 317$ Дж/(кг·К). Удельный массовый расход газа G_g определялся через измеренный объемный расход аргона Q :

$$G_g = Q \rho_g / S \quad (6)$$

где $\rho_g = 1.78$ кг/м³ – плотность аргона (н.у.), $S = 2$ см² – площадь сечения кварцевой трубки.

Расчет по формуле (5) показал, что ТФГ не может объяснить наблюдаемое в эксперименте увеличение скорости горения при $Q > 300$ л/ч (рисунок 8 линия 3).

Расчет времени тепловой релаксации $t_h(D)$ и времени прохождения волны воспламенения по поверхности гранулы при скорости фронта τ_{ig} для гранул $D_{1.1}$ показал, что при расходах $Q > 300$ л/ч необходимое условие для реализации конвективного режима (3) выполняется, что подтверждает возможность конвективного режима горения. Тепловой баланс в стационарной волне конвективного горения можно описать уравнением, связывающим конвективную скорость горения U_{conv} и удельный расход газа G_g :

$$(T_g - T_{ig}) G_g c_g = (T_{ig} - T_0) U_{conv} \rho_s c_s 3h / r \quad (7)$$

где $T_g - 2400$ К, $T_0 - 300$ К, $T_{ig} - 2125$ К (температура плавления Zr), h – глубина слоя, который необходимо нагреть до T_{ig} потоком горячего газа, $3h/r$ – доля прогретого объема сферической гранулы размером D . Подставив выражения для G_g и h в (7), найдем U_{conv} :

$$U_{conv} = Q \cdot \frac{T_g - T_{ig}}{T_{ig} - T_0} \cdot \frac{c_g \rho_g}{\rho_s c_s} \cdot \frac{U_{in} r}{3a_s S} \quad (8)$$

Скорость горения вещества гранул U_{in} вычислялась по (1). Для этого проводились эксперименты по горению смесей Zr+0.5C без потока газа для гранул $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$.

Расчетная скорость U_{conv} для расхода аргона $Q = 1650$ л/ч составила 2.5 мм/с, что значительно ниже экспериментальной скорости горения $U_{gr} = 47$ мм/с. Таким образом, полученные в эксперименте значения скоростей горения гранулированных смесей Zr+0.5C в потоке аргона при $Q > 300$ л/ч не удалось объяснить ни кондуктивным, ни конвективным механизмами распространения плоского фронта горения в однородном потоке газа. Горение гранулированной смеси Zr+0.5C при расходах газа $Q > 300$ л/ч сопровождалось усадкой образцов. Продольная усадка составляла 15–35% от исходной длины образцов и прямо зависела от величины расхода аргона. Радиальная усадка образцов оставалась постоянной во всем диапазоне расходов аргона $300 \leq Q \leq 1650$ и составляла примерно 10% от исходного диаметра.

Далее выполнялись эксперименты по измерению перепада давления на исходных ΔP и горящих ΔP_c образцах. Было установлено, что перепад давления на исходной гранулированной

смеси составлял $\Delta P = 0.02$ атм. Измерение перепада давления на горящих образцах показало, что ΔP_c увеличивается в зависимости от расхода газа, достигая значений 0.7–0.8 атм. Таким образом, фактическое отсутствие перепада давления на исходной гранулированной шихте ΔP свидетельствовало о том, что перепад давления полностью локализован на сгоревшей и горящей частях шихты, что являлось одной из причин усадки образцов.

В эксперименте с гранулированной смесью Zr+0.5C в металлической сетке (рисунок 2з) при расходе газа $Q = 1000$ л/ч скорость горения составила 22 мм/с (т.е. была равна скорости при $Q = 0$ л/ч), а перепад давления составил $\Delta P_c = 0.25$ атм. Полученные данные показали, что даже при наличии зазора в процессе горения наблюдается значительный перепад давления.

На основании экспериментальных данных был предложен механизм распространения волны горения в гранулированной смеси Zr+0.5C при спутной фильтрации аргона (рисунок 9). В граничной области между шихтой и стенкой кварцевой трубки исходно создаются более благоприятные условия для течения газа, чем в центре образца, вследствие меньшего гидравлического сопротивления. После начала горения усадка сгоревшей части шихты приводит к увеличению сопротивления газовому потоку, что способствует фильтрации основного потока газа между шихтой и стенкой трубки. Согласно ТФГ, это вызывает повышение температуры и скорости горения в приповерхностном слое, формируя температурный градиент от края образца к его центру. Расплав циркония под действием сил поверхностного натяжения способствует «втягиванию» гранул в направлении

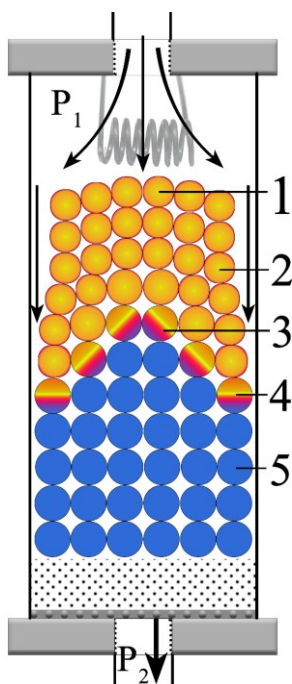


Рисунок 9 – Модель горения гранулированной смеси Zr+0.5C в потоке аргона с образованием зазора:

1 и 2 – сгоревшие гранулы, 3 – горящие гранулы (центр образца), 4 – горящие гранулы (приповерхностный слой), 5 – исходные гранулы. Стрелки – направление фильтрации газа

более низких температур (к центру образца), что приводит к образованию зазора между шихтой и стенкой трубки. Подобные структуры, формирующиеся в результате горения в потоке газа, в

литературе называются «фингерами» или «пальцеобразными структурами». Таким образом, впервые было зафиксировано образование подобной структуры в гранулированной смеси, горящей в спутном потоке инертного газа.

Предположив, что весь поток аргона фильтруется через образующийся зазор вдоль стенки кварцевой трубки, по формулам (5) и (8) была выполнена оценка скорости горения U_f и U_{conv} . Согласно экспериментальным данным, площадь сечения образующегося зазора $S_x = 0.382 \text{ см}^2$.

Расчет конвективной скорости горения U_{conv} по формуле (8) показал, что для $Q = 1650 \text{ л/ч}$ скорость составляла 13.3 мм/с , т.е. существенно ниже экспериментальных данных. Результат расчета U_f по формулам (5) и (6) с учетом площади зазора S_x представлен на рисунке 8 линия 2. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках ТФГ с учетом образующегося зазора, что позволило объяснить причину роста скорости горения при увеличении расхода газа.

В главе шесть проведено исследование макрокинетических закономерностей синтеза карбонитридов циркония в режиме горения из гранулированной шихты $\text{Zr}+0.5\text{C}$ в спутном потоке азота. В главе 5 было установлено, что ПГ не оказывает влияния на скорость горения

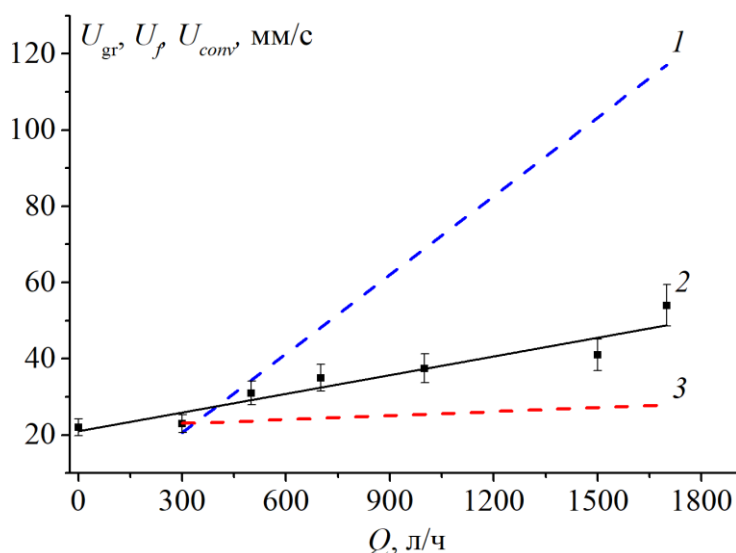


Рисунок 10 – Зависимость скорости горения гранулированной смеси $\text{Zr}+0.5\text{C}$ от объемного расхода азота; 1 – расчет по конвективной модели, 2 – экспериментальные значения, 3 – расчет по ТФГ

в интервале $300 \leq Q \leq 1700 \text{ л/ч}$ скорость горения возрастает с 23 до 54 мм/с , что, вероятно, связано с переходом горения в конвективный режим.

Расчет по ТФГ (формулы 5 и 6) показал, что при $Q > 300 \text{ л/ч}$ экспериментальная скорость горения U_{gr} существенно выше расчетной U_f (рисунок 10 линия 3). Таким образом, объяснить экспериментальные скорости горения в рамках кондуктивного механизма горения не удалось.

Проверка условия (3) подтвердила выполнение необходимого условия для реализации конвективного режима горения. Расчет по формуле (8) показал, что при расходах газа $Q > 500 \text{ л/ч}$ расчетные значения U_{conv} значительно превышают экспериментальные данные (рисунок 10 линия 1). Полученные результаты указывают на возможность реализации конвективного режима при меньших расходах газа. Согласно показаниям датчиков расхода газа, после инициирования горения расход на выходе из реактора уменьшался в $5\text{--}10$ раз, что свидетельствует о поглощении азота в процессе горения.

Используя формулу (8), была решена обратная задача – определен поток азота Q_{theor} , фильтрующийся через фронт воспламенения и обеспечивающий экспериментальную скорость

горения в конвективном режиме. Подставив в формулу (8) экспериментальную скорость горения U_{gr} вместо расчетной U_{conv} , были определены значения Q_{theor} (таблица 5). Разница $Q - Q_{theor}$ отражает количество азота, поглощаемого за фронтом горения. Эта разница увеличивается с ростом расхода газа в интервале $500 < Q < 1500$ л/ч, но при $Q > 1500$ л/ч изменения становятся несущественными.

Таблица 5 – Результаты расчета Q_{theor} и $Q - Q_{theor}$

Q , л/ч	Q_{theor} , л/ч	$Q - Q_{theor}$, л/ч	Усадка, %
500	450	50	5
700	508	192	14
1000	544	456	15
1500	595	905	20
1700	783	917	26

Для сравнительного анализа влияния грануляции на фазовый и химический состав продуктов синтеза были проведены эксперименты с порошковой смесью Zr+0.5C в потоке азота. Из-за её низкой газопроницаемости эксперименты выполнялись при перепаде давления 1 атм и расходе газа 150 л/ч.

Дифрактограммы продуктов горения гранулированных и порошковой смесей Zr+0.5C, полученных при различных расходах азота, представлены на рисунке 11.

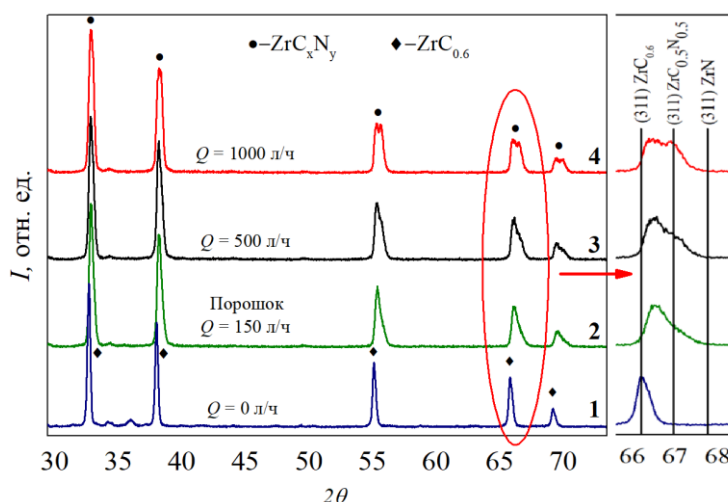


Рисунок 11 – Дифрактограммы продуктов синтеза смеси Zr+0.5C гранулированной (1, 3, 4) и порошковой (2) шихты при различном расходе азота. Вертикальные линии соответствуют рефлексу (311) фаз $ZrC_{0.6}$, $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ и ZrN

Для оценки динамики смещения и изменения формы пиков, отражающих фазовый состав, дополнительно представлен участок дифрактограммы, соответствующий рефлексу (311), с фазами $ZrC_{0.6}$, $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ и ZrN. Продукты горения, полученные в потоке азота, характеризуются широкими расщепленными рефлексами. Максимум рефлекса (311) смещен вправо относительно положения рефлекса фазы $ZrC_{0.6}$. Рефлексы имеют несимметричную форму. Угловое положение правой части рефлекса (311) близко к положению рефлекса фазы $ZrC_{0.5}N_{0.5}$, что свидетельствует о наличии смеси карбонитридных фаз различного состава.

Химический анализ продуктов показал, что степень азотирования в гранулированных смесях составляет 4.3 мас.% при $Q = 500$ л/ч и 4.5 мас.% при $Q = 1000$ л/ч, а в порошковой смеси – 3.9 мас.%. Для сравнения, в целевом продукте $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ содержание азота составляет ~ 6.72 мас.%.

Для повышения степени азотирования исходную смесь Zr+0.5C разбавляли на 20 и 30 мас.% продуктом синтеза, полученным из Zr+0.5C при $Q = 1000$ л/ч (содержание азота 4.5 мас.%). Термодинамические расчеты в программе «Thermo» показали, что температура горения этих составов составляет 2060 К и 1850 К, соответственно, что близко или ниже температуры плавления

циркония (2125 К). Зависимость скорости горения гранулированных разбавленных смесей $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ (где $x = 20$ и 30 мас.%) от расхода азота представлена на рисунке 12. Скорость горения разбавленных смесей (U_{20} и U_{30} для $x = 20$ и 30 мас.%, соответственно) оказалась ниже, чем у неразбавленных образцов, при этом скорость практически не зависела от степени разбавления.

Дополнительные эксперименты по горению разбавленных смесей в потоке инертного газа (аргона) при $Q = 1000$ л/ч подтвердили ведущую роль химического взаимодействия циркония с азотом в распространении волны горения. Для смеси с $x = 20$ мас.% скорость горения в аргоне составила 10 мм/с, а в азоте – 24.5 мм/с. Смесь с $x = 30$ мас.% в аргоне не инициировалась. Снижение скорости горения в разбавленных смесях приводит к увеличению глубины поверхностного слоя, в котором одновременно протекают реакции азотирования и карбидизации. Тепло, выделяемое в поверхностном слое, обеспечивает самоподдерживающееся протекание

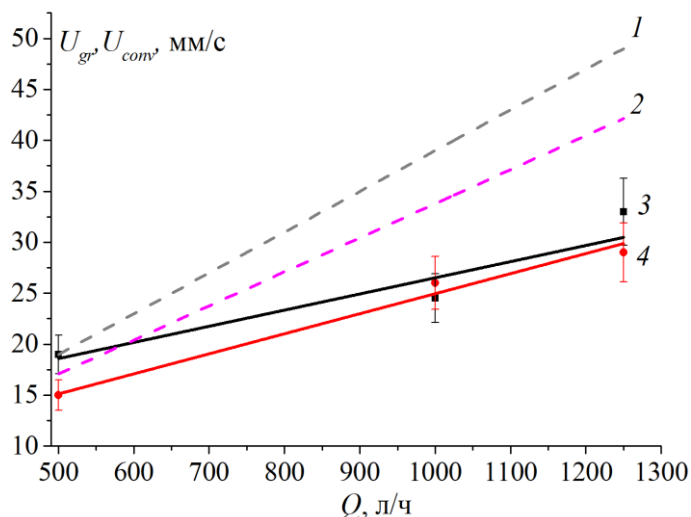


Рисунок 12 – Зависимости расчетных (1, 2) и экспериментальных (3, 4,) скоростей горения от расхода азота: 1 и 3 – 20 мас.% ZrCN; 2 и 4 – 30 мас.% ZrCN

реакции карбидизации во внутренних слоях гранул. Такой механизм, когда тепло от одной химической реакции является условием для протекания другой реакции, известен как термически-сопряженный процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Анализ экспериментальных данных для смесей с $x = 20$ и 30 мас.% показал, что необходимое условие реализации конвективного режима (3) выполняется. Значения конвективной скорости горения U_{conv20} и U_{conv30} , рассчитанные по формуле (8), как и в случае неразбавленных смесей, превышают экспериментальные скорости при $Q > 500$ л/ч (рисунок 12 линии 1 и 2).

Аналогично расчету для неразбавленных смесей был выполнен расчет расход газа Q_{theor} по формуле (8), который необходим для обеспечения экспериментальных скоростей горения. Результаты расчетов Q_{theor} , а также разности $Q-Q_{theor}$ приведены в таблице 6. Значения Q_{theor} для разбавленных смесей оказались выше, чем для неразбавленных.

Таблица 6 – Результаты расчета Q_{theor} и $Q-Q_{theor}$ для разбавленных смесей

Q , л/ч	$x = 20$ мас.%		$x = 30$ мас.%	
	Q_{theor} , л/ч	$Q-Q_{theor}$, л/ч	Q_{theor} , л/ч	$Q-Q_{theor}$, л/ч
500	482	18	442	58
1000	621	379	765	235
1250	837	413	853	397

Дифрактограммы продуктов горения гранулированных смесей $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ ($x = 20$ и 30 мас.%) при $Q = 500$ и 1000 л/ч, а также неразбавленной смеси $\text{Zr}+0.5\text{C}$ при $Q = 1000$ л/ч, представлены на рисунке 13А. Все дифрактограммы разбавленных смесей характеризуются широкими расщепленными рефлексами, указывающими на формирование набора карбонитридных фаз различной стехиометрии. С увеличением степени разбавления и расхода азота максимум рефлексов смещается в сторону $\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, что свидетельствует о более высокой степени азотирования по сравнению с неразбавленными смесями.

Полнопрофильный анализ методом Ритвельда показал, что все дифрактограммы

удовлетворительно описываются тремя кубическими фазами карбонитрида циркония. Параметры их элементарных ячеек определялись методом Ле Бейля. Зависимость параметра ячейки от состава описана правилом Вегарда, что позволило рассчитать стехиометрический состав фаз, опираясь на литературные данные. Количественная оценка содержания карбонитридов выполнена методом Ритвельда.

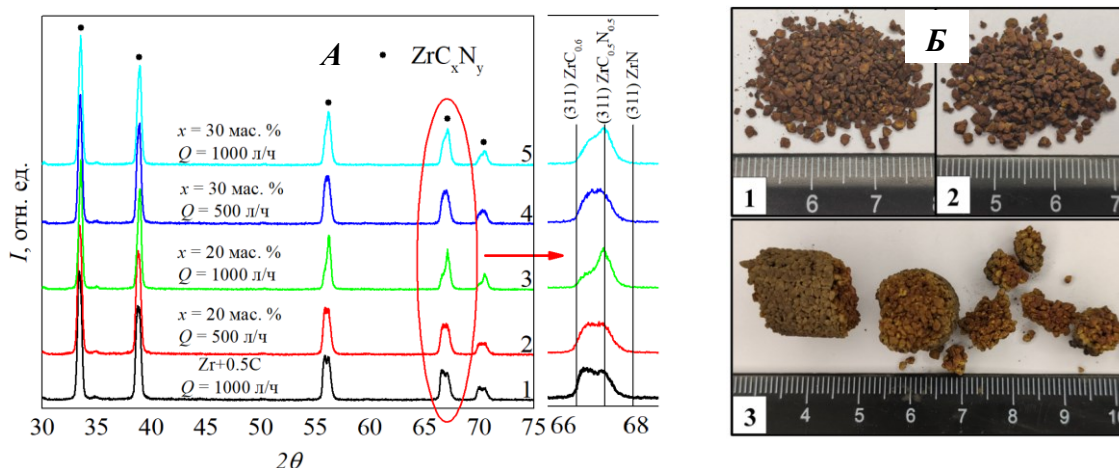


Рисунок 13 – Диффрактограммы продуктов синтеза неразбавленной (1) и разбавленных (2-5) смесей $Zr+0.5C$ при различном расходе азота. Вертикальные линии соответствуют рефлексу (311) фаз $ZrC_{0.6}$, $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ и ZrN – (А); внешний вид продуктов синтеза из смесей $(Zr+0.5C)+xZrCN$ при расходе азота 1000 л/ч. (1) – $x = 20$ мас.%, (2, 3) – $x = 30$ мас.% – (Б)

Согласно проведенным расчетам (таблица 7), максимальная степень азотирования достигнута для смеси с $x = 20$ мас.% при $Q = 1000$ л/ч. Химический анализ подтверждает тенденцию увеличения содержания азота с ростом расхода азота и степени разбавления. Продукты синтеза сохраняют исходную структуру образца, гранулы не спекаются и имеют характерный цвет карбонитридов циркония (рисунок 13Б).

Таблица 7. Содержание азота в продукте горения смесей в зависимости от расхода азота

Смесь	Q , л/ч	Брутто-формула	Азот, мас. %
$Zr+0.5C$	500	$ZrC_{0.45}N_{0.38}$	5.1/4.3*
	1000	$ZrC_{0.41}N_{0.45}$	6.2/4.5*
$(Zr+0.5C)+20\%ZrCN$	500	$ZrC_{0.43}N_{0.45}$	6.1/5.0*
	1000	$ZrC_{0.38}N_{0.55}$	7.5/5.1*
$(Zr+0.5C)+30\%ZrCN$	500	$ZrC_{0.43}N_{0.46}$	6.3/5.0*
	1000	$ZrC_{0.4}N_{0.51}$	6.9/5.0*

* По данным химического анализа

Полученные результаты демонстрируют перспективность использования гранулированной шихты для синтеза карбонитрида циркония в проточном реакторе при перепаде давления азота до 2 атм.

Основные результаты работы и выводы

1. Установлено, что изменение свободного объема над порошковой засыпкой качественно влияет на зависимость скорости видимого фронта горения $(1-X)(Ti+C)+X(5Ti+3Si)$ от X , что подтверждает значительное влияние примесного газовыделения на процесс горения. Зависимость скорости горения вещества гранул от X в отсутствие влияния примесного газовыделения описывается функцией близкой к линейной.

2. Показано, что в гранулированных смесях $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$ в зависимости от содержания X происходит смена кондуктивного режима горения на конвективный.

3. Экспериментально-расчетным путем установлено, что основной причиной реализации конвективного режима горения является примесный газ. Гранулирование без поливинилбутирала приводит к значительному увеличению скорости горения составов с $X = 0.9$ и 1 , что указывает на ведущую роль теплопереноса потоком примесного водорода.

4. Разработана экспериментально-расчетная методика определения критических условий смены режима горения для гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ и определены границы реализации кондуктивного и конвективного режимов горения. Смесей составов $X \leq 0.6$ горят в кондуктивном режиме, а $X > 0.6$ в конвективном.

5. Экспериментальные исследования на системах $\text{Ti}-\text{C}-\text{Si}$ и $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$ не подтвердили гипотезу о торможении скорости горения порошковых смесей вследствие конкуренции между реакциями неметаллических реагентов с металлом для тройных систем $2\text{Me}+\text{aY}+\text{bZ} = \text{MeY}_\text{a}+\text{MeZ}_\text{b}$, продемонстрировав, что существенное влияние на скорость горения оказывают примесное газовыделение, структура среды и размер гранул.

6. Показано, что рассчитанные значения коэффициентов межфазового теплообмена по экспериментальным данным в несколько раз превышают оценки по известным из литературы формулам для теплообмена газа в зернистой среде. Основной причиной расхождения расчетных и экспериментальных коэффициентов теплообмена газового потока с гранулами являются особенности теплообмена газа с химически активной средой.

7. Обнаружено, что процесс горения $\text{Zr}+0.5\text{C}$ в спутном потоке аргона сопровождается усадкой образцов в продольном и поперечном направлении при расходах газа более 300 л/ч. Сформулирована физическая модель распространения волны горения в системе $\text{Zr}-0.5\text{C}$ в потоке инертного газа, учитывающая неоднородность течения газа через гранулированную шихту и образование зазора в пристеночной области. В рамках предложенной модели экспериментальные скорости горения описываются теорией фильтрационного горения.

8. Установлены закономерности горения гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ в спутном потоке азота. Экспериментально-расчетным путем доказано, что конвективный режим горения в гранулированных смесях $\text{Zr}+0.5\text{C}$ реализуется при расходах газа более 300 л/ч, а в смесях $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ – при расходах более 500 л/ч.

9. Установлено, что продуктами горения гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ в потоке азота при перепаде давления не более 2 атм являются нестехиометрические карбонитриды циркония (ZrC_xN_y , sp.gr. Fm-3m). По данным химического анализа максимальная степень азотирования 5.1 мас.%; достигается на составе $(\text{Zr}+0.5\text{C})+20\%\text{ZrCN}$ при расходе газа 1000 л/ч.

10. На основе модели конвективного горения рассчитан поток азота, проходящий через фронт воспламенения гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$, а также его количество, поглощаемое в зоне догорания.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. Сеплярский Б.С. Макрокинетический механизм горения порошковых и гранулированных смесей $5\text{Ti} + 3\text{Si}$: Влияние примесного газовыделения и размера частиц титана / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, Н.И. Абзалов, **Д.С. Васильев** // Журнал физической химии. – 2022. – Т. 96. – № 5. – С. 660-667. DOI 10.31857/S0044453722050272.

Septyarskii B.S. Macrokinetic Mechanism of the Combustion of $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ Powder and Granular Mixtures: Effects of the Release of Impurity Gas and the Size of Titanium Particles / B.S. Septyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov, **D.S. Vasilyev** // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Vol. 96. – No 5. – P. 977-984. DOI: 10.1134/S0036024422050260.

2. Septyarskii B.S. Combustion of $\text{Ti}-\text{Si}-\text{C}$: Impact of Medium Structure and Impurity Gas

Release / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov, **D.S. Vasilyev** // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2023. – Vol. 32. – No 4. – P. 258–263. DOI: 10.3103/S106138622304009X.

3. Сеплярский Б.С. Экспериментально-теоретическое исследование влияния структуры пористой среды и примесного газовыделения на закономерности горения смесей Ti-Si-C. / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, Н.И. Абзалов, **Д.С. Васильев** // Физика горения и взрыва. – 2024. – Т. 60. – № 5. – С. 76–85. DOI: 10.15372/FGV2023.9336.

Seplyarskii B.S. Experimental and Theoretical Study of the Effect of a Porous Medium Structure and Impurity Gas Release on Ti–Si–C Combustion / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov, **D.S. Vasilyev** // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2024. – Vol. 60. – No 5. – P. 632–640. DOI: 10.1134/S0010508224050083.

4. **Vasilyev D.S.** The Effect of Impurity Gas on the Combustion Mode of Granular Mixtures Ti–C–B / **D.S. Vasilyev**, B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, T.G. Akopdzhanyan // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2024. – Vol. 33. – No 2. – P. 94–99. DOI: 10.3103/S106138622470002X.

5. **Васильев Д.С.** Закономерности и механизмы горения порошковой и гранулированной системы Ti-C-B / **Д.С. Васильев**, Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский // Химическая физика. – 2024. – Т. 43. – № 4. – С. 53–65. DOI: 10.31857/S0207401X24040077.

Vasilyev D.S. Study of Patterns and Mechanisms of Combustion of a Powdered and Granulated Ti–C–B System / **D.S. Vasilyev**, R.A. Kochetkov, B.S. Seplyarskii // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2024. – Vol. 18. – No 2. – P. 500–509. DOI: 10.1134/S1990793124020337.

6. Кочетков Р.А. Конвективный и кондуктивный режимы горения гранулированных смесей Ti-C-B. Определение коэффициента теплообмена фильтрующегося газа с гранулами Р.А. Кочетков, Б.С. Сеплярский, **Д.С. Васильев** // Теплофизика высоких температур. – 2024. – Т. 62. – № 1. – С. 83–94. DOI: 10.31857/S0040364424010117.

Kochetkov R.A. Convective and Conductive Combustion Modes of Granular Ti–C–B Mixtures. Determination of the Seeping Gas to Granules Heat Transfer Coefficient / R.A. Kochetkov, B.S. Seplyarskii, **D.S. Vasilyev** // High Temperature. – 2024. – Vol. 62. – No 1. – P. 69–77. DOI: 10.1134/S0018151X24700093.

7. Сеплярский Б.С. Особенности тепло- и массообмена при горении гранулированной смеси Zr + 0.5C в спутном потоке аргона / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, **Д.С. Васильев** // Теплофизика высоких температур. – 2024. – Т. 62. – № 4. – С. 579–588. DOI: 10.31857/S0040364424040124.

Seplyarskii B.S. Specific Features of Heat and Mass Transfer during Combustion of a Granular Zr+0.5C Mixture in an Argon Coflow / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, **D.S. Vasilyev** // High Temperature. – 2024. – Vol. 62. – No 4. – P. 510–518. DOI: 10.1134/S0018151X25700166.

8. Seplyarskii B.S. Finger Formation During Combustion of Granular Mixture Zr + 0.5C in Inert Gas Flow / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, **D.S. Vasilyev** // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2024. – Vol. 33. – No 3. – P. 189–194. DOI: 10.3103/S1061386224700134.

9. Сеплярский Б.С. Макрокинетические закономерности синтеза карбонитридов циркония в режиме горения из гранулированной шихты в спутном потоке азота / Б.С. Сеплярский, **Д.С. Васильев**, Р.А. Кочетков, В.В. Закоржевский // Физика горения и взрыва. – 2025. – Т. 61. – № 6. – С. 84–97. DOI: 10.15372/FGV2024.9488.

10. **Vasilyev D.S.** Combustion synthesis of ZrCN with different C/N ratios from Zr-C granular mixtures in nitrogen flow / **D.S. Vasilyev**, B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, D. Yu Kovalev // Ceramics International – 2025. – Vol. 51. – P. 19942–19951. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.02.160.