

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВАСИЛЬЕВ ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

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

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
ведущий научный сотрудник
к.ф.-м.н. Сеплярский Б.С.

Черноголовка – 2025

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и модель твердопламенного горения	15
1.2 Влияние жидкой фазы и газообразных продуктов на закономерности горения	21
1.3 Конвективно-кондуктивная модель горения гетерогенных конденсированных сред	30
1.4 Горение гранулированных смесей	37
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	49
2.1 Исходные материалы и реагенты	49
2.2 Методика гранулирования порошковых смесей	49
2.3 Экспериментальная установка и условия проведения эксперимента ...	50
2.4 Определение плотности гранул и насыпной плотности смесей	54
2.5 Измерение температуры горения	54
2.6 Исследование продуктов синтеза.....	55
ГЛАВА 3. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ti-C-Si ИЗ ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ: ВЛИЯНИЕ МАКРОСТРУКТУРЫ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ И ПРИМЕСНОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ.....	57
3.1 Горение порошковых смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$	59
3.2 Горение гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$	63
3.3 Выводы по главе 3	69
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СВС-СМЕСЕЙ Ti-C-B. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООБМЕНА ФИЛЬТРУЮЩЕГОСЯ ГАЗА С ГРАНУЛАМИ.....	71

4.1	Анализ горения порошковых смесей $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$	73
4.2	Кондуктивный режим горения гранулированных смесей $X \leq 0.6$	74
4.3	Конвективный режим горения гранулированных смесей $X > 0.6$	78
4.3.1	Встречный режим фильтрации примесного газа.....	80
4.3.2	Горение гранулированной смеси в условиях отвода примесного газа.....	81
4.4	Определение критических условий смены режимов горения гранулированных смесей	84
4.5	Расчет коэффициента теплообмена в конвективном режиме горения гранулированной смеси за счет потока примесного газа	88
4.6	Выводы по главе 4	92
ГЛАВА 5. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ $Zr+0.5C$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АРГОНА ..		94
5.1	Горение гранулированной смесей $Zr+0.5C$ в спутном потоке аргона...	95
5.1.1	Определение влияния примесных газов на скорость горения	95
5.1.2	Анализ экспериментальных данных в рамках теории фильтрационного горения.....	96
5.1.3	Анализ экспериментальных данных в рамках модели конвективного горения	97
5.2	Влияние усадки образца на процесс фильтрации газа и структуру волны горения	100
5.2.1	Локализация области изменения давления	101
5.2.2	Механизм распространения волны горения с учетом неоднородности потока газа	105
5.2.3	Расчет скорости и температуры горения с учетом неоднородности потока газа	107
5.3	Выводы по главе 5	110

ГЛАВА 6. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КАРБОНИТРИДОВ ЦИРКОНИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА.....	111
6.1 Горение гранулированных смесей $Zr+0.5C$ в потоке азота.....	112
6.1.1 Анализ экспериментальных данных в рамках теории фильтрационного горения.....	113
6.1.2 Анализ экспериментальных данных в рамках модели конвективного горения	113
6.1.3 Продукты синтеза при горении порошковой и гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в потоке азота.....	118
6.2 Горение гранулированных смесей $Zr+0.5C+xZrCN$ в потоке азота	121
6.2.1 Анализ экспериментальных данных разбавленных смесей в рамках конвективной модели горения.....	123
6.2.2 РФА продуктов горения $Zr+0.5C+xZrCN$	124
6.3 Выводы по главе 6	130
ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	132
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	134

ВВЕДЕНИЕ

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 влияние 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 $5\text{Ti}+3\text{Si}$ 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 $5\text{Ti}+3\text{Si}$ при изменении свободного объема над шихтой. Количественно оценить меру влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей.

3. Установить зависимость скорости горения от содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ 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 $(Zr+0.5C)+xZrCN$ ($x = 20$ 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 $(Zr+0.5C)+xZrCN$ ($x = 20, 30$ 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 $(1-X)(Ti+C)+X(5Ti+3Si)$ 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 $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$ 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

TiB₂. 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 поливинилбутираля, 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 макрокинетики, 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 работы

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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и модель твердопламенного горения

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – процесс синтеза тугоплавких соединений из элементов в автоволновом (самораспространяющемся) режиме.

В 1967 году сотрудниками Института химической физики АН СССР под руководством А.Г. Мержанова (совместно с В.М. Шкиро и И.П. Боровинской) был экспериментально реализован и официально зарегистрирован принципиально новый метод синтеза тугоплавких соединений, основанный на протекании химических реакций в режиме фронтального горения в системах металл-неметалл (Ta–C, Ti–B, Mo–Si и др.) [1–6]. Это открытие ознаменовало качественно иной подход к синтезу карбидов, боридов, нитридов и других высокотемпературных соединений, которые ранее получали длительной изотермической выдержкой исходных компонентов в печах при температурах 1000-2000 °С или методом газофазного осаждения, при котором летучие соединения металлов (например, галогениды) восстанавливались водородом или углеродом в инертной атмосфере, что позволяло получать дисперсные порошки с контролируемым составом. Оба подхода имели существенные ограничения: первый – высокую энергоемкость и длительность процесса для достижения химического равновесия, второй – необходимость в сложном оборудовании для работы с токсичными газами и низкую производительность. Предложенный метод синтеза в режиме фронтального горения имел принципиально иной механизм, заключающийся в самоподдерживающейся экзотермической реакции в конденсированной фазе. Среди ключевых особенностей метода выделялись:

- отсутствие промежуточных газообразных продуктов. Считалось, что химическое взаимодействие протекает непосредственно между твердыми или расплавленными компонентами без участия газовой фазы;

- экстремальная интенсивность тепловыделения. После инициирования процесса (например, локального нагрева прессованного порошкового образца) возникает автоволновая зона реакции, самопроизвольно распространяющаяся по всему объёму со скоростью от 0.1 до 25 см/с в зависимости от системы. За несколько секунд система высвобождает практически всю запасённую химическую энергию, обеспечивая локальный нагрев до 1500–3800 К. Высокая термическая стабильность конечных соединений позволяет процессу протекать автономно без внешнего источника тепла.

Классическим примером иллюстрации процесса СВС являются кадры горения смеси порошков Ni и Al (рисунок 1) [7].

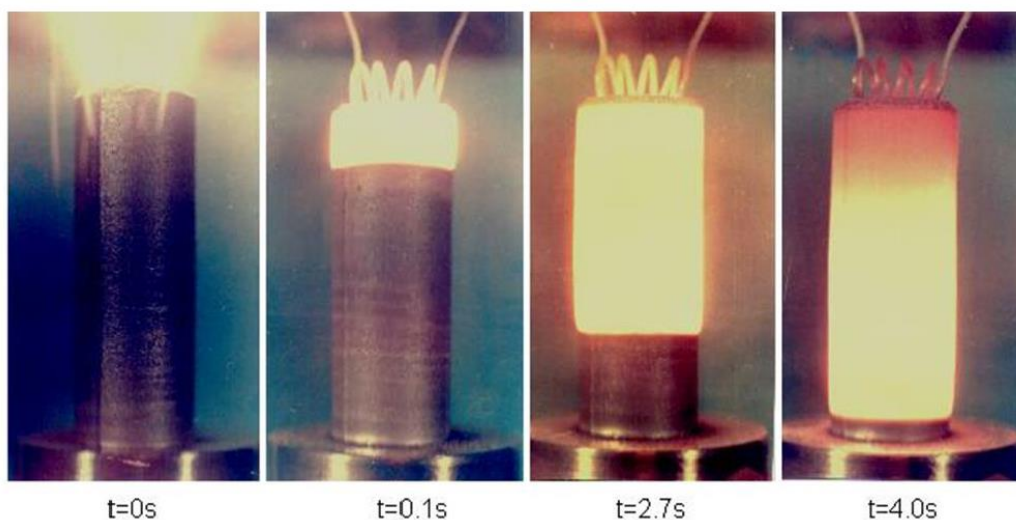


Рисунок 1 – Кадры горения прессованного образца Ni+Al [7]

В классических твёрдофазных процессах рост барьерного слоя продуктов реакции замедляет диффузию реагентов. Однако в СВС-режиме, вопреки ожиданиям, реакция протекает с высокой скоростью, несмотря на образование твёрдых продуктов. Это необычное явление, названное авторами «автотормозящиеся реакции» [6], стало ключевым стимулом для изучения механизмов и создания теоретических основ твёрдопламенного горения (ТПГ).

Открытое явление официально зарегистрировано в СССР под названием «Явления волновой локализации твердофазных автотормозящихся реакций». Согласно формуле открытия, процесс представляет собой «химическое

взаимодействие между твёрдыми компонентами без плавления или газификации реагентов и продуктов». Общая схема СВС-процесса:

$$\sum_{i=2}^n R_i = \sum_{i=1}^m P_i$$

где R_i – реагенты (металлы IV–VI групп и неметаллы – углерод, бор, кремний и др.), P_i – продукты (карбиды, бориды, интерметаллиды и др.).

Позднее было установлено, что в СВС-процессах возможно применение не только элементарных веществ, но и сложных соединений – оксидов, многофазных смесей, а также инертных добавок [8,9].

Теоретическая основа моделирования СВС-процессов сформирована в работах А.Г. Мержанова, Б.И. Хайкина, А.П. Алдушина и их коллег [10–12], разработавших теорию горения гетерогенных конденсированных систем. В рамках этой теории ведущими механизмами, определяющими скорость фронта распространения реакции, выступают теплопроводность реакционной смеси и диффузия реагентов через образующийся слой продуктов [13].

Математическое описание процесса включает систему уравнений, учитывающих нелинейные источники тепло- и массопереноса, где интенсивность экзотермического эффекта экспоненциально возрастает с повышением температуры. Решение задачи требует анализа пространственно-временных распределений температурного поля, концентраций реагентов и продуктов реакции. Для упрощения моделирования применяются идеализированные физические представления, в частности, гипотеза стационарного горения [14]. Эта модель предполагает упорядоченное расположение реагентов в виде слоев, при котором образование продукта происходит на границе раздела фаз, а скорость тепловыделения лимитируется массопереносом через реакционный слой. Сделанные допущения модели переносятся на реальные системы с дисперсными частицами при условии наличия множества частиц в зоне реакции и пренебрежения распределением температуры по отдельно выделенным частицам. При таком подходе стационарное распространение волны горения в гетерогенных системах

описывается теми же уравнениями химической кинетики и теплового баланса, что и процессы в гомогенных средах [15]:

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

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

Граничные условия для стационарной волны горения:

$$x \rightarrow -\infty: T = T_0; x \rightarrow +\infty: T = T_b \quad (1.3)$$

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

Основным отличием, определяющим особенности математического моделирования СВС-процессов, является функция $\phi(\eta)$, характеризующая механизм взаимодействия реагентов в элементарной реакционной ячейке. В отличие от кинетических законов, описывающих газофазные или жидкофазные реакции, диффузионные процессы в твердофазных системах имеют принципиально иную природу. Для описания окисления металлов в рамках идеализированной модели ТПГ применялись параболический и экспоненциальный законы, учитывающие кинетику массопереноса через образующийся слой продуктов [7].

Скорость химической реакции $\Phi(T, \eta)$ зависит не только от температуры T , но и от глубины превращения реагирующих веществ η , что усложняет аналитическое решение задачи. Точная корреляция между температурным полем и глубиной превращения возможна лишь при численном решении полной системы уравнений теплопроводности и диффузии (1.1) – (1.2). Для упрощения расчетов используется приближение узкой зоны реакции, основанное на экспоненциальной зависимости скорости реакции от

температуры [16]. Согласно этому приближению, основное тепловыделение сосредоточено в узкой зоне вблизи температуры горения T_b , где происходит интенсивное протекание экзотермической реакции. Область же, где температура ниже T_b , отвечает за предварительный прогрев реагентов и называется зоной прогрева. Ширина зоны прогрева определяется соотношением a/U , где a – коэффициент температуропроводности, а U – скорость распространения волны горения. Ширина зоны прогрева – это длина, на которой температура изменяется в e раз.

Применение данного приближения позволило получить аналитическое выражение для скорости горения, учитывающее ключевые параметры системы:

$$U^2 = \frac{2Q}{c^2(T_b - T_0)^2} \int_{T_0}^{T_b} \lambda \Phi(T, a_i) dT$$

Максимальная температура горения, определяемая исключительно термодинамическими параметрами начального и конечного состояния системы, рассчитывается на основе закона сохранения энергии (энтальпия продуктов реакции при температуре горения T_b равна энтальпии исходной смеси при начальной температуре T_0 , при этом выделившееся тепло полностью затрачивается на нагрев системы до температуры горения) [17,18].

Широкая зона химической реакции значительно усиливает чувствительность автоволнового процесса к тепловым потерям в окружающую среду, что может приводить к нестационарным режимам горения, включая пульсации или спин. Вопрос устойчивости тепловых волн подробно анализировался в работах [19–21], где применялся метод линейных возмущений для описания отклика системы на малые отклонения от стационарного состояния.

Эти исследования способствовали развитию концепций автоколебательного и спинового горения. Автоколебания возникают вследствие зависимости скорости реакции от продольных возмущений, приводящих к одномерной неустойчивости. Спиновый режим, напротив, обусловлен

взаимодействием фронта реакции с поперечными возмущениями, что порождает двумерную неустойчивость. Одномерная неустойчивость проявляется в виде периодических вспышек, тогда как спиновое горение характеризуется распространением реакции по спирали [22]. Вместе с тем, в обзоре [23] отмечено, что формирование спиновых волн коррелирует с фазовым переходом одного из реагентов в расплавленное состояние, что указывает на ключевую роль жидкофазных процессов в развитии нелинейных режимов горения.

Последующие экспериментальные исследования, выполненные с применением микротермопарных измерений [24], показали, что размеры зоны химической реакции и зоны прогрева соответствуют размеру отдельной частицы крупнодисперсного компонента (около 100 мкм). Экспериментальные данные [24] вступают в противоречие с одним из главных условий классической «кондуктивной» теории (что ширина зоны реакции и зоны прогрева существенно превышает размер отдельных частиц). Аналогичные выводы были сделаны в экспериментах с использованием высокоскоростной видеосъемки [25]. Таким образом, для ряда СВС-систем допущения о тепловой квазигомогенности оказываются некорректными, что указывает на ограниченность применимости уравнений классической модели «безгазового» горения.

Для разрешения данного противоречия А.С. Рогачев совместно с коллегами предложили микрогетерогенную модель горения [25,26], которая позволила объяснить наблюдаемые при скоростной видеосъемке особенности распространения «твердого» пламени как результат неоднородности реагирующей среды. Согласно модели, теплопередача внутри отдельной частицы происходит значительно быстрее, чем между частицами. Порошковая смесь рассматривается как совокупность реакционных ячеек, каждая из которых содержит горючее и окислитель в пропорциях, соответствующих стехиометрии исходной смеси. Внутри отдельной ячейки термодинамические параметры (температура, концентрация компонентов) остаются одинаковыми, а

распространение волны горения обеспечивается за счет теплообмена между соседними ячейками.

В работе [27] представлена общая классификация микрогетерогенных моделей горения:

- квазигомогенная: предполагает однородность среды, применима при $t_R \gg t_T$ (время реакции много больше времени теплообмена);
- дискретная первого рода (ячейка реагирует одинаково и одновременно во всех точках) $t_R \ll t_T$ (ширина зоны горения сопоставима с размером ячейки);
- дискретная второго рода: внутри ячеек распространяется волна горения $t_R \ll t_T$ (зона горения уже размера ячейки).

Помимо теплопроводности и диффузии, в некоторых теоретических работах также делаются попытки учесть перенос тепла за счет лучистой энергии [28,29].

Стоит отметить, что рассмотренные модели не учитывали явным образом плавление компонентов и влияние примесного газовыделения на закономерности горения гетерогенных конденсированных сред.

1.2 Влияние жидкой фазы и газообразных продуктов на закономерности горения

В науке о горении конденсированных сред большой теоретический интерес представляли «безгазовые» составы, которые, как считалось, позволяли исследовать закономерности горения в конденсированной фазе в «чистом виде». Предполагалось, что такое горение должно быть чисто «кондуктивным» процессом, который поддается описанию с использованием классических уравнений теплопередачи и диффузии. Препятствием к получению таких составов являлось то, что горение большинства нелетучих конденсированных веществ сопровождается образованием большого количества газообразных продуктов, а процессы, порожденные газификацией (вспенивание,

диспергирование), оказывают существенное влияние на характеристики горения.

«Безгазовым» составом называется такая реакционная среда, при горении которой все компоненты (исходные, промежуточные, конечные) не образуют газовой фазы [30]. Исследования в области «безгазовых» составов начинались с термитных смесей, поскольку они рассматривались как перспективный объект для изучения горения в условиях минимального выделения летучих веществ. В качестве модельной системы в работе [30] был выбран классический железоалюминиевый термит (25% Al + 75% Fe₂O₃). Для обеспечения «безгазового» горения авторы разбавляли исходную шихту оксидом алюминия в соотношении 70:30, что способствовало снижению температуры горения до 2450 К (ниже температуры кипения алюминия 2600 К). По мнению исследователей, при такой температуре все реагенты находятся в конденсированном состоянии, что создает условия для реализации «безгазового» режима.

После открытия СВС предполагалось, что процесс горения широкого класса систем металл-неметалл, включающих порошки переходных металлов (Ti, Zr, Nb и др.) и неметаллов (углерод, бор, кремний), происходит по «безгазовому» механизму. Под термином «безгазовое горение» понимается процесс, при котором все этапы химической реакции (от исходных веществ до конечных продуктов) протекают в конденсированной фазе. Это означает, что давление насыщенных паров всех реагентов и продуктов значительно ниже внешнего давления в реакционной камере, что должно исключать влияние инертной газовой среды на кинетику реакции. Экспериментальная проверка этой гипотезы выполнена в работе [31], где изучалась зависимость скорости горения систем Ti+B, Ta+B и Nb+B от давления инертного газа в диапазоне 1–150 атм. Результаты показали, что скорость волны горения оставалась постоянной независимо от изменения внешнего давления (рисунок 2).

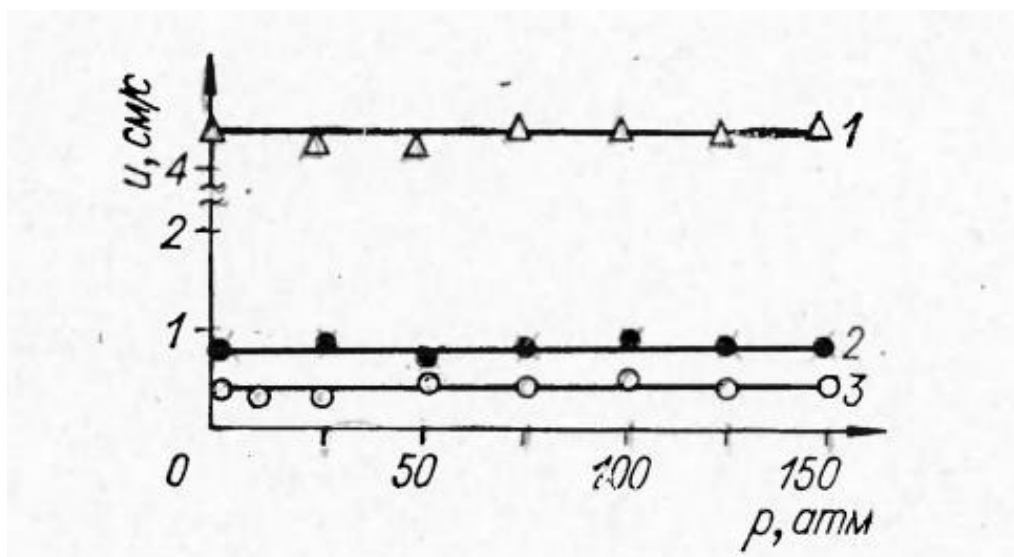


Рисунок 2 – Скорость горения смесей порошков металла и бора при различных давлениях аргона; $d = 1$ см, $\rho_{отн} = 0.5$: 1 – Ti+B, 2 – Ta+B, 3 – Nb+B [31]

Дальнейшие исследования показали, что горение большинства СВС смесей сопровождается выделением примесных газов в количестве от 30 до 60 см³/г (1-2 мас.%) [32,33], что может существенно влиять как на закономерности горения, так и физико-химические свойства конечного продукта. Более того, было установлено, что и внешнее давление газа может оказывать влияние на закономерности горения. Например, в работе [34] проводилось исследование влияния давления аргона на скорость горения в системах Ta+C и 2Ta+C, которые традиционно считаются «безгазовыми». Используя в экспериментах порошок тантала с размером частиц ~ 2 мкм, повышение давления инертного газа от 0.1 до 100 атм приводило к увеличению скорости горения (рисунок 3). Кроме того, горение образцов при низких давлениях сопровождалось их удлинением и расслоением исходной структуры. Масс-спектрометрическое исследование газовой фазы, отобранной из камеры постоянного давления, выявило присутствие значительных количеств водорода (H₂), оксида углерода (CO), диоксида углерода (CO₂) и азота (N₂).

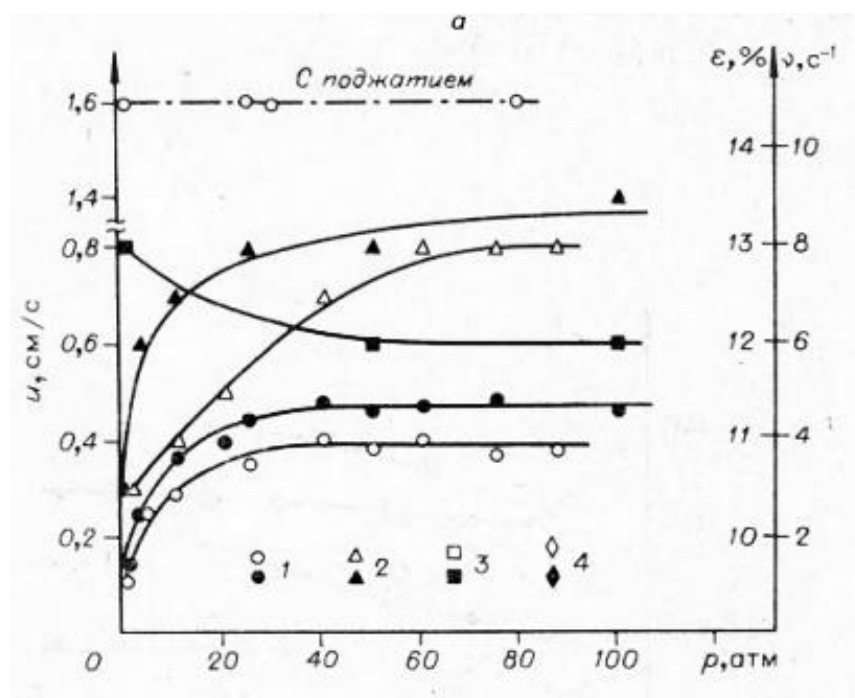


Рисунок 3 – Влияние давления инертного газа на характеристики автоколебательного горения; $d = 1.5$ см, $\rho = 5.37$ г/см³. 1 – u , 2 – v , 3 – ϵ , 4 – h . светлые точки – $2Ta+C$, темные точки – $Ta+C$ [34]

Детальное экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессе СВС, проведено в работе [35]. С помощью пробоотбора газов, выделяющихся в процессе горения, и последующего масс-спектрального анализа получены данные о количестве и составе газовой фазы для широкого круга систем. Стоит отметить, что исходные порошки предварительно высушивали на воздухе при температуре 350 К в течение 72 часов и только после сушки прессовали цилиндрические образцы массой от 5 до 15 г. Аналогично данным работы [34], основными компонентами выделенного газа были H_2 (более 90 мол. %) и CO .

Согласно данным по горению смеси $Ti+V$ [32], скорость горения при повышенном давлении для прессованных образцов $d = 10$ мм остается постоянной в случаях:

1. сильно разбавленных составов;
2. образцов, зажатых с торцов, что препятствовало удлинению в процессе горения;

3. образцов, спрессованных в виде пластин толщиной 0.5 мм.

Это связано с процессом термодесорбции летучих примесей в волне горения. Эффект термодесорбции летучих примесей из исходных порошковых компонентов в процессе СВС известен как эффект «самотчистки». При интенсивной экзотермической реакции происходит выделение газообразных примесей, адсорбированных на поверхности или растворенных в объеме. Дополнительными источниками газообразных продуктов могут выступать функциональные добавки, вводимые в шихту с целью регулирования фазового состава, дисперсности и реакционной способности [36,37]. Выделяющиеся газы скапливаются в поровом пространстве, что приводит к локальному повышению давления внутри образца и последующей деформации [38,39].

В работе [40] с помощью специальной метки и скоростной видеосъемки (500 кад/с, разрешение ~ 10 мкм) определяли местоположение и динамику деформации спрессованных образцов $5\text{Ti}+3\text{Si}$ и $\text{Ti}+\text{C}$ при фиксированном значении плотности. Было установлено, что расширение образцов происходит непосредственно после прохождения фронта горения, за которым следует сжатие. При этом размеры зон расширения и сжатия зависели от дисперсности частиц титана. Наблюдаемые изменения скорости горения в исследованных системах для смеси $5\text{Ti}+3\text{Si}$ с 44 мм/с (ПТОМ) до 25 мм/с (ПТС) и для $\text{Ti}+\text{C}$ с 23 мм/с (ПТОМ) до 17 мм/с (ПТС) были связаны не с объемным расширением в зоне прогрева, как предполагалось ранее, а обусловлены механизмом воздействия примесного газовыделения на фронт горения.

Классическое представление о роли жидкой фазы в горении «безгазовых» составов подробно изложено в обзоре [41]. Отмечается, что в большинстве таких составов при нагревании до температур реакции происходит образование расплава. Появление жидкой фазы и её растекание по поверхности и в объеме тугоплавких частиц значительно увеличивает площадь межфазного контакта, что приводит к резкому ускорению скорости химической реакции.

Академик А.Г. Мержанов предложил классификацию СВС-процессов, основанную на агрегатном состоянии реагентов в зоне реакции [8,41]. Для двухкомпонентных систем выделялись следующие типы:

- «классические» системы, где один из реагентов не плавится.

Условие реализации:

$$T_{ад} < T'_{пл} < T''_{пл}$$

где $T_{ад}$ – адиабатическая температура; $T'_{пл}$ – температура плавления «легкоплавкого» компонента; $T''_{пл}$ – температура плавления «тугоплавкого» компонента;

- системы с жидкофазным горением, которые реализуются при частичном или полном плавлении одного или обоих реагентов (например, Ti+C, Ti+V и Ni+Al). Условия для таких систем формулируются как:

$$T'_{пл} < T_{ад} < T''_{пл}$$

$$T'_{пл} < T''_{пл} < T_{ад}$$

Большинство исследованных СВС-систем относится именно к жидкофазному типу горения.

Особенности жидкофазных процессов объясняются капиллярным эффектом. Расплавленный компонент активно растекается по межчастичным капиллярам, обеспечивая эффективное смачивание и ускоряя диффузионный перенос вещества, что способствует гомогенизации структуры и ускорению химического взаимодействия. Подобные механизмы получили название «горение с формированием промежуточного расплавленного слоя» [7].

Экспериментальное подтверждение капиллярного растекания наглядно представлено в работе [42]. В цилиндрические образцы из смеси Ti+C внедряли инертную титановую вставку цилиндрической формы. После завершения реакции в зоне внедренной вставки наблюдалась полость, соответствующая ее исходным размерам.

В работе [43] представлена одна из первых попыток теоретического анализа эффекта капиллярного растекания легкоплавкого реагента по участкам, занятым другим более тугоплавким компонентом. Теоретический анализ

выявил два качественно различных режима горения: 1. кинетический – скорость горения определяется химической реакцией, которая экспоненциально зависит от максимальной температуры; 2. капиллярный – скорость лимитируется растеканием расплава и не зависит от максимальной температуры горения, а определяется вязкостью расплава и коэффициентом поверхностного натяжения.

Эксперименты [44,45], проведенные с использованием методики остановки фронта волны горения в медном блоке, позволили выявить зависимость механизма взаимодействия титана с углеродом от дисперсности частиц сажи. Установлено, что при использовании крупных частиц графита реализуется поверхностное растекание расплава, сопровождаемое формированием наноразмерных карбидных включений на границе раздела металл–неметалл. В случае же применения мелкодисперсной сажи за счет сил капиллярного растекания реализуется механизм пропитки, при котором жидкий титан проникает в межчастичное пространство, обеспечивая равномерное формирование конечного продукта.

О возможности возникновения перераспределения жидкости в направлении теплового потока, связанного с термокапиллярным давлением $P = \frac{\partial \sigma}{\partial T} grad T$ при размере каналов более 10^{-6} м, что может быть сопоставимо с обычным капиллярным давлением (σ/r) или значительно превышать его, говорится в работе [46]. В более поздней работе [47], посвященной капиллярным гидродинамическим явлениям в процессе «безгазового» горения, представлены теоретические оценки, демонстрирующие ключевую роль поверхностных сил на межфазной границе. Установлено, что капиллярное растекание, возникающее при контакте твёрдых частиц с расплавленным металлом, является причиной конвективных процессов при горении СВС-систем, что может быть причиной высоких скоростей горения.

Показательной является работа [48], в которой проведено экспериментальное исследование процессов горения с вынужденной продувкой газа через пористые продукты горения. Схема экспериментальной установки

представлена на рисунке 4. Смесь порошков $Ti+C$, запрессованная в керамическую трубку, устанавливалась в реактор и зажигалась с одного торца установки при поддержании постоянного давления аргона на входе реактора.

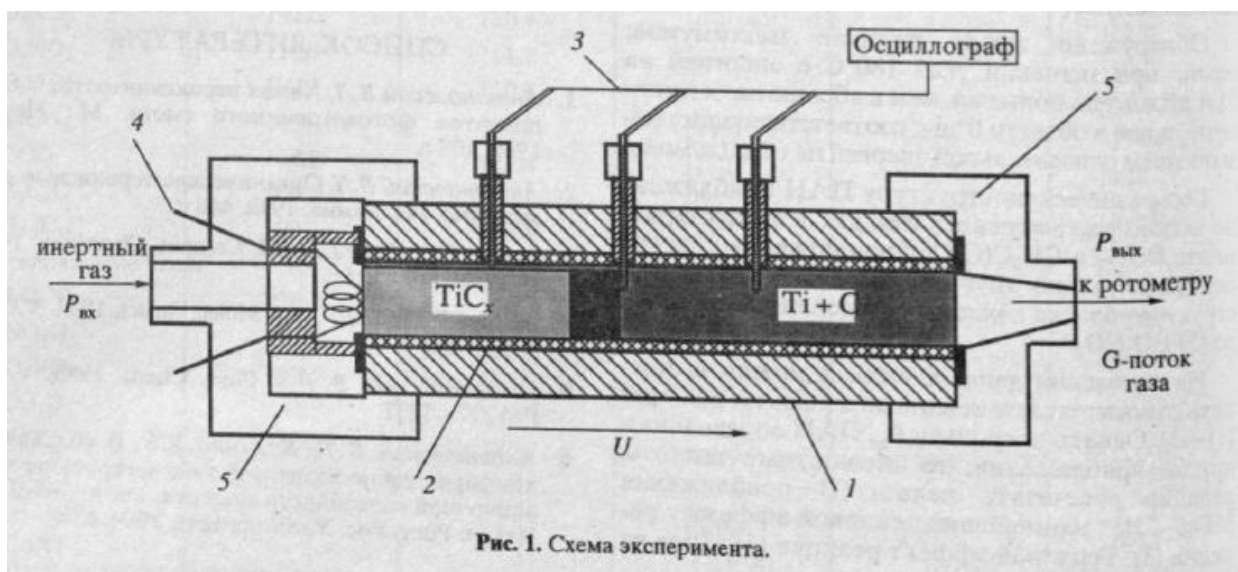


Рисунок 4 – Схематическое изображение экспериментальной установки [48]

Результаты показали, что с увеличением перепада давления от 0 до 30 атм скорость горения возрастала, в то время как температура горения не изменялась (рисунок 5). После инициирования горения газопроницаемость образца резко снижалась, сохраняя минимальные значения на протяжении всего времени синтеза. Однако по завершении реакции интенсивность газового потока через образец превышала значения, заданные в начале эксперимента. Авторы объясняют данный эффект формированием плотного газонепроницаемого слоя расплавленного продукта в волне горения. Под действием внешнего давления растекание слоя ускоряется, одновременно препятствуя проникновению фильтрующегося газа в исходную шихту.

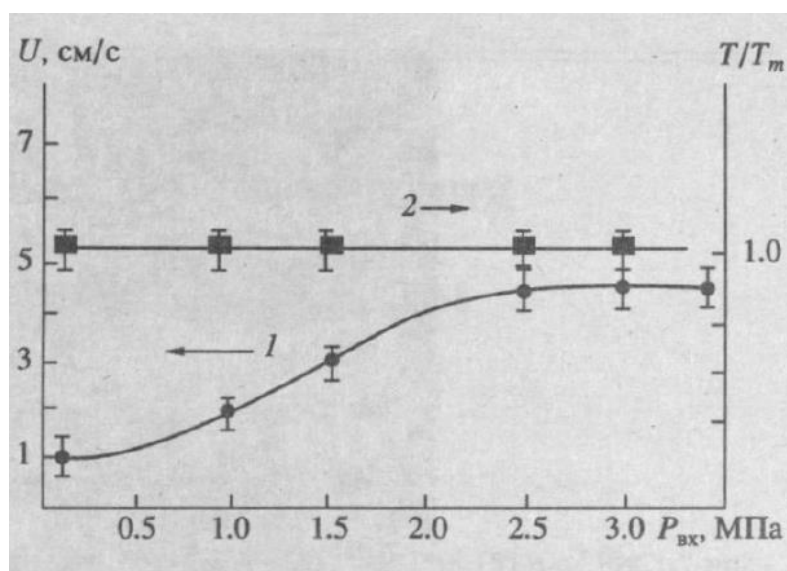


Рисунок 5 – Зависимость скорости U (1) и температуры T (2) от давления инертного газа на входе в реактор $P_{вх}$ при постоянном $P_{вых}$ [48]

Капиллярное растекание расплава в волне горения играет ключевую роль естественной гомогенизации смеси. Это приводит к снижению масштаба гетерогенности: от размера металлических частиц (~10–100 мкм) до уровня неметаллических компонентов (~1 мкм). Увеличение площади контакта между реагентами ускоряет экзотермический эффект во фронте горения, способствуя более быстрому распространению. Эти механизмы объясняют аномально высокие скорости горения в «безгазовых» системах, таких как Ti+C, Ti+V и других, которые не находили объяснения в рамках традиционной модели ТПГ, основанной на твердофазной диффузии и теплопередаче.

Однако классические подходы к описанию СВС-процессов не учитывали совместное влияние примесного газовыделения и капиллярного растекания расплава. Например, в работах [32,49] наблюдалось увеличение скорости горения при уменьшении диаметра образцов, что противоречило кондуктивной модели горения, где снижение температуры из-за теплотерь должно приводить к снижению скорости горения. Еще одним необъяснимым эффектом было сильное увеличение скорости горения после термовакuumной обработки (ТВО) исходных порошков [50], несмотря на низкое содержание

летучих примесей ($\sim 1\%$). Согласно классической ТПГ, газовыделение не должно оказывать заметного влияния на температуру и скорость горения.

Накопленная масса несистематизированных экспериментальных данных, противоречащих классической теории, требовала уточнения существующей теории и моделей «безгазового» горения, что и привело к созданию конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ), объединяющей кондуктивный и конвективный механизмы горения, а также учитывающей роль влияния примесного газовыделения.

1.3 Конвективно-кондуктивная модель горения гетерогенных конденсированных сред

Конвективно-кондуктивная модель горения гетерогенных конденсированных сред была предложена в начале 2000-х годов группой исследователей под руководством Б.С. Сеплярского [51–53]. Эта модель возникла как ответ на противоречия между экспериментальными данными и следствиями из классической кондуктивной теории, которая не объясняла аномальные значения скоростей горения в «безгазовых» системах. Первые работы, в частности [52], были посвящены анализу данных работ [49,54], демонстрируя необходимость нового взгляда на ведущие механизмы в СВС-процессах.

В рамках исследования [54] экспериментально изучались смеси Ti+C и Ti+C+полистирол в условиях, имитирующих реальные технологические процессы при синтезе карбидов, боридов и силицидов методом СВС. Экспериментальная установка (рисунок 6) включала газоприемные камеры, позволяющие контролировать направление фильтрации выделяющихся при горении газов.

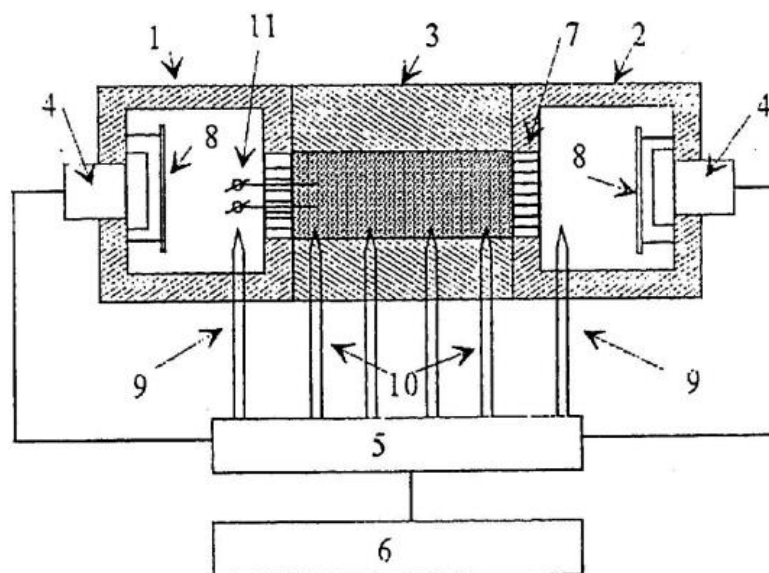


Рисунок 6 – Схематическое изображение экспериментальной установки: 1 и 2 – газоприемные коллекторы, соединенные с горячим и холодным торцами образца, 3 – реакционная ячейка, 4 – датчики давления, 5 – усилитель Топаз-3, 6 – осциллограф Н-117, 7 – стальная сетка, 8 – отражатели, 9 и 10 – термопары, 11 – электроды зажигания [54]

Интересные результаты были получены для системы $Ti+C$, традиционно считавшейся «безгазовой». При фильтрации газов через исходную шихту (спутная фильтрация) наблюдалось резкое увеличение скорости горения: за ~ 0.5 секунды скорость фронта горения возрастала в 20 раз, достигая 90 см/с [54]. Такая нестационарность процесса указывала на преобладание конвективного механизма горения [55]. Авторы пришли к выводу, что традиционные модели, основанные на кондуктивной передаче тепла, не могут объяснить полученные данные. В рамках ККМГ ведущим механизмом теплопередачи считается конвективный тепломассоперенос, обусловленный движением слоя расплава, который образуется в волне горения [51–53]. Ускорение фронта связано с перепадом давления, возникающим при выделении примесного газа перед и за фронтом горения. Согласно модели, скорость движения расплава в реакционной зоне является видимым фронтом горения [52].

Для анализа экспериментальных данных, полученных в [54], в работе [52] предложена теоретическая схема процесса (рисунок 7). Схема описывает

трубчатый реактор с одним газонепроницаемым торцом, который заполнен исходной шихтой с известной плотностью ρ_0 и пористостью m (длина области занятой шихтой L , свободный объем l_0). Зажигание шихты осуществляется со стороны герметичного торца, после чего фронт горения распространяется по исходной шихте. В ходе экзотермической реакции происходит разогрев смеси и термодесорбция газообразных продуктов. Ключевым условием распространения фронта является температура горения, которая должна быть выше температуры плавления одного или нескольких реагентов, но ниже температуры плавления конечных продуктов. Это обеспечивает формирование тонкого расплавленного слоя, локализованного вблизи фронта горения. Выделение примесных газов происходит за пределами этого слоя, который, обладая высоким гидравлическим сопротивлением, перекрывает поперечное сечение реактора. Возникающий градиент давления является одним из ключевых факторов, определяющих скорость движения фронта горения.

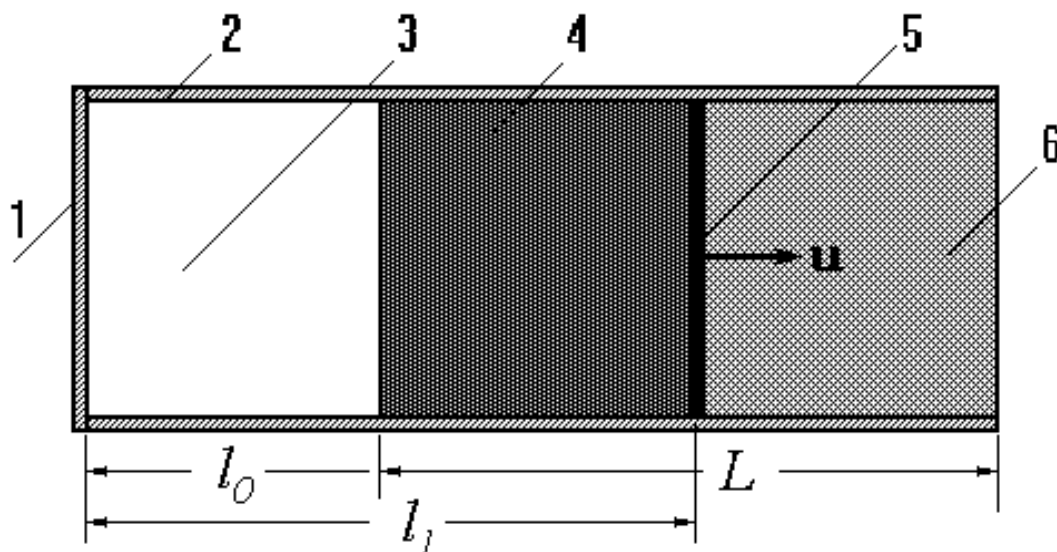


Рисунок 7 – Модель ККМГ для горения СВС-систем в оболочке: 1 – газонепроницаемая крышка, 2 – корпус реактора, 3 – свободный объём (газоприёмник), 4 – конденсированные продукты реакции, 5 – зона реакции, 6 – исходная смесь [52]

Как отмечено выше, скорость движение слоя расплава определяется градиентом давления выделяющегося газа между исходной шихтой (P_f) и продуктами реакции (P_b). Несмотря на постоянное изменение состава и массы

расплава в ходе реакции, его физико-химические параметры (температура, вязкость, фазовый состав) принимаются стационарными. Для оценки видимой скорости движения расплава V_{fm} использовалась линейная форма закона фильтрации Дарси.

$$V_{fm} \approx k_{fm} \frac{\Delta P}{\Delta}$$

где k_{fm} – коэффициент фильтрации расплава, Δ – толщина слоя расплава, $\Delta P = P_f - P_b$ разность давления газа перед P_f и за P_b слоем расплава. Результаты численных расчетов зависимости скорости горения от времени при различных значениях свободного объема l_0 согласуются с экспериментальными данными (рисунок 8).

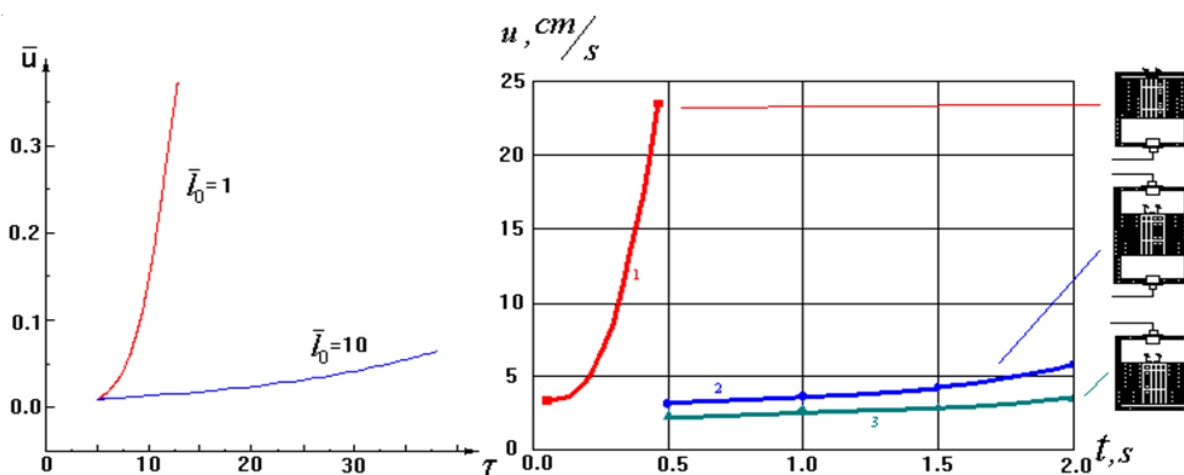


Рисунок 8 – Сравнение расчетных (слева) и экспериментальных зависимостей (справа) скорости горения от времени при различной организации процесса горения [53,56]

Более подробно модель конвективно-кондуктивного механизма горения, отражающая специфику процесса горения в бомбе постоянного давления на примере $Ti+C$, представлена в работе [56] (рисунок 9). Расплав титан под действием капиллярных сил проникает в пористую структуру исходной смеси, заполненной мелкодисперсным компонентом (сажей). Затекание расплава многократно увеличивает площадь межфазного контакта между расплавом и углеродным компонентом.

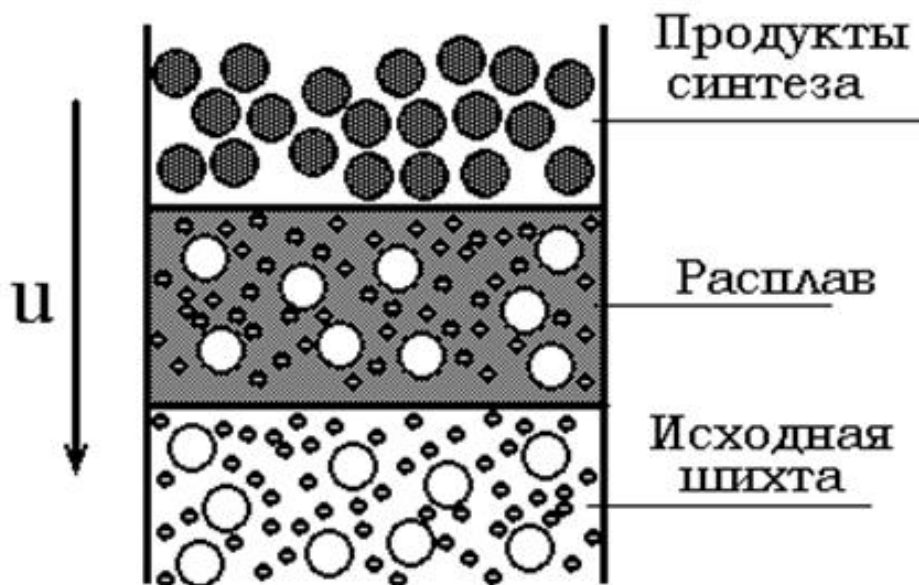


Рисунок 9 – Схематичное изображение процесса горения порошковой смеси в экспериментальной установке. u – скорость фронта горения порошковой смеси [56]

Взаимодействие титана с сажей сопровождается локальным выделением тепла, приводящим к образованию конденсированных продуктов. Предполагается, что продукты не обладают текучестью при температуре горения. По мере протекания экзотермической реакции частицы исходного титана плавятся и под действием капиллярных сил расплав начинает распространяться в соседние слои, инициируя химическую реакцию. В рамках модели скорость движения расплава соответствует видимой скорости фронта горения. Одним из ключевых факторов, определяющих скорость распространения фронта, является капиллярное давление, которое рассчитывается по формуле [48]:

$$\Delta P_s = K_{f,m} \frac{\sigma}{r}$$

где $K_{f,m}$ – множитель, зависящий от формы частиц мелкодисперсного компонента, их упаковки, пористости и краевого угла; σ – коэффициент поверхностного натяжения расплава, r – радиус пор, принимаемый равным размеру частиц тугоплавкого компонента.

В общем случае перепад давления $\Delta P = P_f - P_b$ в области проникновения расплава в исходную шихту определяется двумя составляющими: капиллярным давлением ΔP_s , вызванного силами поверхностного натяжения, и разностью давления примесных газов перед (P_{fg}) и за (P_{bg}) слоем расплава:

$$\Delta P = (P_f - P_b) = \Delta P_s - (P_{fg} - P_{bg})$$

Если давление газа перед фронтом P_{fg} превышает давление за фронтом P_{bg} , то газ мешает втеканию расплава, что приводит к замедлению [53]. В обратном случае, когда $P_{fg} < P_{bg}$, газ способствует проникновению расплава в шихту, ускоряя втекание. Таким образом, если перепад давлений примесных газов перед и за слоем расплава ($P_{fg} - P_{bg}$) превышает капиллярное давление ΔP_s , то движение расплава останавливается, и процесс горения переходит в кондуктивный режим [10–12].

Определив основные принципы конвективно-кондуктивной модели горения появилась возможность интерпретировать обширный массив экспериментальных данных, накопленных за десятилетия исследований процессов горения «безгазовых» систем. Многие из этих данных противоречили классической теории, основанной на кондуктивном механизме теплопередачи в конденсированных средах. Среди таких противоречий можно выделить: аномально высокие скорости горения; зависимость скорости горения от количества примесных газов в шихте и внешнего давления; наличие максимума на зависимости скорости горения от плотности образцов (явление «перепрессовки»); рост скорости горения при уменьшении толщины образцов и после ТВО исходных порошков [46,49,50,57–60]. Эти эффекты в большинстве случаев объясняются влиянием выделяющегося в процессе горения газа на процесс растекания расплава.

В работе [50] показано, что предварительная ТВО спрессованных образцов стехиометрических смесей Ti+2B, Ti+C (сажа), Zr+2B приводит к двукратному увеличению скорости горения при использовании аморфных форм бора и углерода. В случае применения кристаллических модификаций влияние ТВО было минимальным. Первоначально эти экспериментальные данные

связывались с деформацией образца в зоне прогрева. Однако результаты работы [40] показали, что деформация происходит за фронтом реакции. В рамках ККМГ рост скорости после ТВО связан с дегазацией исходных порошков. Снижение примесных газов уменьшает давление газа перед фронтом, что облегчает втекание расплава в холодные слои шихты, увеличивая скорость горения.

В исследовании [61] анализировали влияние структурных особенностей углеродного компонента на закономерности горения $Ti+C$ и свойства конечных продуктов. Установлено, что скорость горения не коррелирует с удельной поверхностью сажи, однако явно зависит от структурности сажи, определяемой её масляным числом A (адсорбционная способность). С ростом масляного числа наблюдалось снижение скорости горения. Авторы работы [61] связывали это с увеличением структурности, не давая более ясного объяснение. В рамках ККМГ повышение масляного числа сопровождается повышенной адсорбцией водяных паров и газов, что увеличивает объем выделяющихся газов в зоне прогрева и, следовательно, повышению давления газа перед слоем расплава, снижая скорость волны горения.

Проверка подхода ККМГ была выполнена для широкого круга «безгазовых» систем: «металл–неметалл» ($Ti+C$, $Ti+Si$), системы «металл–металл» ($Ni+Al$, $Zr+Al$) и оксидные системы (Cr_2O_3+Al , Fe_2O_3+Al) [62–67].

Согласно ККМГ, для минимизации влияния перепада давления, вызванного выделением примесных газов в процессе горения, на скорость распространения фронта горения необходимо либо проводить глубокую дегазацию исходных порошковых материалов, либо использовать шихту, не образующую сплошного непроницаемого жидкого слоя. Важным этапом в развитии исследований горения гетерогенных конденсированных сред стало использование гранулированных смесей вместо порошковых.

1.4 Горение гранулированных смесей

Многолетний опыт исследований СВС процессов позволил выявить его очевидные преимущества и особенности, которые многократно описывались монографиях [7,68]. Однако, как и любой другой технологический процесс, метод СВС требует учета множества разносторонних факторов, влияющих на воспроизводимость получаемых результатов и характеристик конечного продукта. Проведенный литературный обзор показывает, что в значительной части теоретических и экспериментальных работ не учитывалось влияние примесного газовыделения на динамику движения слоя расплава, который, согласно ККМГ, является видимым фронтом горения. Определяемые таким образом скорости горения не позволяют выявить общие закономерности процесса.

Для снижения влияния примесного газовыделения на скорость распространения фронта горения используются два основных подхода. Один из них – термовакuumная обработка исходных порошковых материалов. Эффективность этого метода ограничена рядом факторов:

- зависимость от дисперсности исходных порошков, что требует индивидуального подбора температурно-временных режимов дегазации для каждой системы;
- технологические сложности, связанные с использованием высокотемпературного вакуумного оборудования и длительным временем выдержки, не гарантирующие полного удаления газов;
- возможность изменения морфологии частиц, включая их спекание, по причине некорректного температурного режима.

Альтернативным методом, вытекающим из ККМГ, является изменение макроструктуры пористой среды реакционной смеси с целью предотвратить формирование слоя расплава с высоким гидравлическим сопротивлением. Для этого применяется гранулирование исходных порошковых смесей [69]. Гранулирование позволяет обеспечить структуру, в которой движение расплава ограничено размерами отдельных гранул, что существенно повышает

газопроницаемость смесей как в процессе горения, так и после его завершения. Это, в свою очередь, снижает влияние примесного газовыделения на скорость распространения фронта горения и способствует более равномерному протеканию процесса. Кроме того, использование гранулированных смесей позволяет исследовать влияние скорости горения на фазовый и химический состав, а также микроструктуру продуктов синтеза. Благодаря такому подходу появляется возможность минимизировать нежелательные эффекты, связанные с перепадом давления в зоне горения на физическом уровне.

Исследование процессов горения в гранулированных смесях представляет значительный научный интерес. При использовании гранулированных смесей возникает дополнительный уровень иерархии масштабов, отсутствующий в порошках. В классических порошковых смесях принято различать два уровня масштабов:

- микроуровень, связанный с локальными реакционными ячейками, размер которых соответствует крупным частицам исходных компонентов;
- макроуровень, определяемый размерами всего образца.

В гранулированных смесях добавляется третий, мезомасштабный уровень, определяемый размером гранулы [70–72]. «На микроуровне процесс горения внутри отдельной гранулы можно рассматривать как аналог горения обычной порошковой смеси, поскольку размер гранул на порядки превышает размер исходных порошковых частиц. На макроуровне система представляет собой совокупность дискретных «энергетических» ячеек (гранул), разделенных поровым пространством. В такой системе общее время сгорания образца определяется как сумма времен горения отдельных гранул и время передачи горения от гранулы к грануле» [73]. Стоит отдельно отметить, что характерный размер гранул порядка 1-2 мм способствует свободному отводу примесного газа из зоны горения в поровое пространство, что в сочетании с высокой газопроницаемостью гранулированного образца, согласно ККМГ, должно приводить к увеличению скорости горения гранул и, соответственно, всей засыпки.

В работах [70,71] исследовались закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti+0.5C$ при различном содержании влаги в исходной смеси в спутном потоке инертного газа (аргона) и без потока. Содержание влаги в смесях имитировало наличие дополнительной газовой примеси, оказывающей влияние на закономерности горения. Авторы показали, «что скорость горения «влажной» порошковой смеси $Ti+0.5C$ при продуве аргоном с перепадом давлений 1 атм уменьшилась в ~ 2 раза (с 10 до 4,5 мм/с) по сравнению с «сухой» смесью, в то время как для гранулированных смесей влияние влаги на скорость горения оказалось незначительным» [70,71].

Экспериментальные данные работы [72] показывают, что скорость горения гранулированных составов $Ti+xC$ ($0.5 < x < 1$) существенно превышает скорость порошковых смесей насыпной плотности того же состава. Сравнительный анализ скоростей горения гранулированных смесей с прессованными компактами показал, что повышенная скорость горения гранул не связана со специфическими особенностями исходных порошков. Напротив, замедление фронта в прессованных образцах связано с ингибирующим (тормозящим) эффектом, вызванным выделением примесных газов в зоне реакции.

Особый интерес вызывает механизм горения внешнего слоя гранул, так как условия на его поверхности значительно отличаются от тех, что наблюдаются внутри гранулы. В отличие от внутреннего объема гранулы, наружный поверхностный слой может вступать в реакцию не только с твердофазными компонентами (например, сажей), но и с реакционноспособными газами, присутствующими в межгранулярном пространстве. Свободная фильтрация газов, выделяющихся при горении, как было отмечено ранее, играет важную роль в увеличении скорости горения. Влияние спутного потока инертных и активных газов на закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti+xC$ ($0.5 < x < 1$) было исследовано в работах [73–77]. Важно отметить, что скорость горения гранулированных смесей $Ti+xC$ в спутном потоке азота значительно превышала

значения, полученные без потока или в потоке инертного газа в независимости от размера гранул. Авторы связывают это с возможностью смены ведущего механизма горения с кондуктивного на конвективный, подробный экспериментально-теоретический анализ которого изложен в работах [78–81].

Анализ коэффициента межфазового теплообмена между гранулами $Ti+xS$ и потоком азота выявил существенный расхождения между расчетом по классической модели теплообмена в зернистых средах со значениями, рассчитанными по известной зависимости между временем нагрева до температуры зажигания полубесконечного тела при граничных условиях 3-го рода и коэффициентом теплообмена. Оказалось, что расчет из классической модели дает существенно заниженные значения [78].

Недавние исследования по горению гранулированных смесей в спутном потоке активного газа показывают перспективность использования такого подхода для синтеза нитридов титана, хрома, алюминия [82–84]. Принципиальная возможность получения МАХ-фаз Ti_2AlN и Ti_4AlN_3 при горении гранулированного порошка сплава $TiAl$ в потоке азота показана в работе [85]. Увеличение размеров гранул приводило к снижению температуры горения и увеличению содержания МАХ-фаз в продуктах. Полученные материалы содержали до 40% фаз Ti_2AlN и Ti_4AlN_3 .

Интересный результат был получен при исследовании закономерностей горения порошковых и гранулированных смесей $Ni+Al$ насыпной плотности [86]. Эквимольная порошковая смесь $Ni+Al$ горела не стационарно (в режиме пульсации). Продув порошковой засыпки аргоном не приводил к существенному изменению скорости и характера горения. Грануляция смеси привела к стабилизации фронта горения, пульсации не наблюдались. Полученные результаты объяснены в соответствии с ККМГ, из которой следует, что скачкообразное движение фронта горения является движением расплава в волне горения.

Одной из ключевых особенностей процесса СВС является плавление наиболее легкоплавких компонентов в волне горения с последующим

растеканием расплава и самодиспергированием исходных компонентов. Во многих исследованиях, посвященных горению гранулированных смесей, показано, что гранулы после синтеза сохраняют свою исходную структуру и не спекаются друг с другом [78,82,85]. Известно, что при введении металлической связки в порошковую смесь (например, $Ti+C$) образуются прочные спеки, последующий размол которых затруднителен. Эта особенность порошковых смесей стимулировала проведение ряда исследований, направленных на оптимизацию синтеза металлокерамических композиционных материалов из гранулированной шихты на основе карбида титана с металлической связкой: железа [87–89], никеля [90–92], хрома [93,94], меди [95,96].

В работе [91] проведено исследование влияния содержания поливинилбутираля (ПВБ), который использовался в качестве связующей добавки при гранулировании, на скорость горения и фазовый состав смеси $(Ti+C)+xNi$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ мас.%). Установлено, что увеличение доли ПВБ в смеси приводит к принципиально новому режиму горения – конвективному, ведущим механизмом которого является зажигание поверхности гранул потоком газообразных продуктов разложения ПВБ. На рисунке 10 представлена схематичная модель конвективного режима горения.

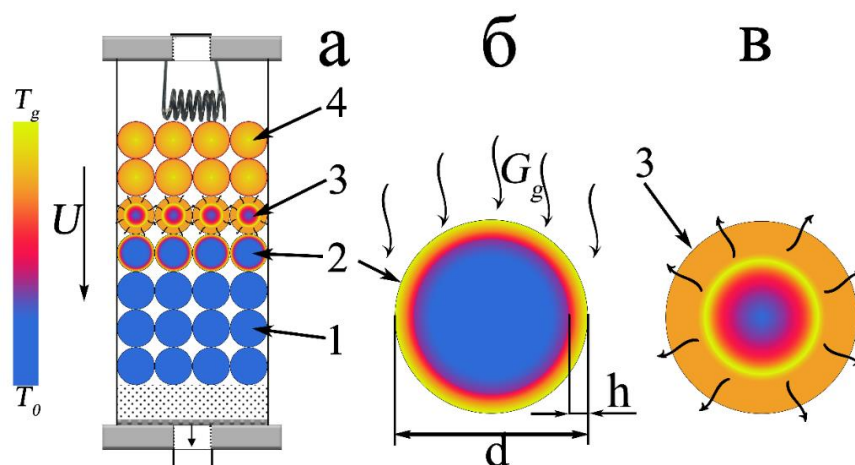


Рисунок 10 – Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме (а), разрез гранулы на стадии воспламенения (б) и горения (в): 1 – исходные гранулы, 2 – гранулы во фронте воспламенения, 3 – горящие гранулы, 4 – сгоревшие гранулы. Стрелками показаны направления движения ПР ПВБ (h – толщина прогретого слоя) [91]

Механизм реализации конвективного горения авторы [91] описывают так «во фронте воспламенения в масштабе каждой гранулы структура фронта горения является двумерной: видимый фронт горения идет по поверхности гранулы, а фронт прогрева гранулы распространяется от поверхности к центру. Одновременно происходит разложение ПВБ в прогретом слое гранулы. Толщина этого слоя к моменту воспламенения зависит от скорости горения вещества гранулы. Образовавшиеся продукты ПВБ, имеющие относительно низкую температуру и фильтрующиеся к поверхности, препятствуют нагреву гранулы. Сделанные в работе оценки характерных времен тепловой релаксации и воспламенения гранулы показали, что за время воспламенения гранулы основная масса ПВБ внутри нее не успевает разложиться. При сгорании гранулы за фронтом воспламенения связующее вещество разлагается, а газообразные продукты ПВБ нагреваются, проходя сквозь слой горящих гранул (спутная фильтрация). Горячий поток газообразных продуктов ПВБ обеспечивает конвективный режим горения подобно внешнему потоку активного газа» [73,74,76]. Реализация конвективного режима горения при горении гранулированных смесей Ti+C была подтверждена в работах [94,97], в которых также исследовалось влияние добавки поливинилбутираля на закономерности горения, но исследования проводились на смесях Ti+C и Ti+C+xCr.

В работе [98] проведено исследование зависимости скорости горения гранулированных смесей Ti+C от размера частиц титана и различных аллотропных модификаций углерода (графит/сажа). Установлено, что при использовании графита зависимость скорости горения u от среднего размера частиц титана d описывается представленными зависимостями с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.99$ (рисунок 11).

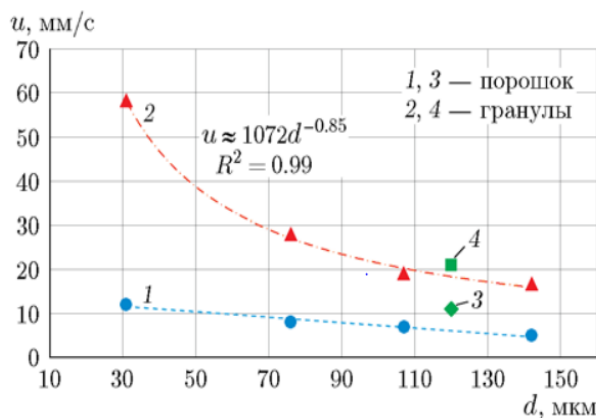


Рисунок 11 – Скорость горения порошковых (1,3) и гранулированных (2,4) смесей Ti+C в зависимости от размера частиц титана: сажа (слева), графит (справа). 1 и 2 – аппроксимирующие кривые; 3 и 4 – скорость горения широкой фракции титана $d = 120$ мкм; 5 и 6 – для фракции $d = 35$ мкм

В работе [96] проведено сравнительное исследование процесса горения в порошковых и гранулированных смесях Ti+C и (Ti+C)+20%Cu с гранулами разного размера при варьировании размера частиц титана от 31 до 142 мкм. Необычным результатом была более высокая скорость горения смеси (Ti+C)+20%Cu по сравнению с Ti+C, несмотря на более высокую температуру горения последней. Расчет кинетических параметров процесса горения по скорости горения порошковой смеси, используя классическую теорию «безгазового» горения, давал отрицательные значения кажущейся энергии активации, что свидетельствует о неприменимости традиционного подхода к оценке формальной кинетики процесса. Полученные результаты скоростей горения были объяснены в рамках ККМГ тормозящим влиянием примесных газов, выделяющихся перед фронтом горения. На основе экспериментальных данных авторы сделали фундаментальный вывод о невозможности достоверного определения эффективных кинетических параметров высокотемпературного взаимодействия на основе зависимостей скорости горения порошковых смесей от максимальной температуры горения и размеров реагентов. Это связано со сложным нелинейным влиянием примесного газовыделения на скорость горения и неприменимостью кондуктивной модели

«безгазового» горения, поскольку скорость горения в таких системах лимитируется не скоростью химической реакции, а скоростью растекания расплава. Аналогичные выводы были сделаны при исследовании горения гранулированных смесей $(\text{Ti}+\text{C})+20\%\text{Ni}$ [95].

Из представленного литературного обзора следует, что исследования процессов горения гранулированных смесей представляют большой научный интерес. С точки зрения реальных технологических перспектив для развития метода СВС гранулированные смеси имеют ряд несомненных преимуществ по сравнению с порошковыми. Во-первых, гранулы, по сравнению с порошком, не налипают на поверхность и значительно меньше пылят при транспортировке, не слеживаются при хранении [69]. Во-вторых, гранулы улучшают технологические свойства: стабилизируют процесс горения, обеспечивают повторяемость параметров горения, предотвращают спекание продуктов синтеза, что существенно облегчают процесс измельчения [82,86,93]. В-третьих, свободный отвод примесного газа в гранулированной шихте в реакторе проточного типа исключает возникновение проблем, связанных с высоким давлением в реакторе. Это обеспечивает более безопасные условия эксплуатации и минимизирует вероятность разрушения оборудования. В-четвертых, в проточном реакторе появляется возможность управлять скоростью горения за счет потока газа (примесного или внешнего) и размера гранул [70–86].

Данная работа посвящена исследованию макрокинетических закономерностей горения тройных систем $\text{Ti}-\text{C}-\text{Si}$, $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$, $\text{Zr}-\text{C}-\text{N}$ из гранулированных смесей. Анализ литературных источников показал, что работ по исследованию закономерностей горения этих тройных систем немного [99–101], и все они выполнены на прессованных порошковых образцах в условиях бомбы постоянного давления.

В работе [99] исследовался процесс горения тройной системы $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$. Экспериментально полученная зависимость скорости горения смеси

$(100-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ от X , где X – массовая доля $\text{Ti}+2\text{B}$, представлена на рисунке 12.

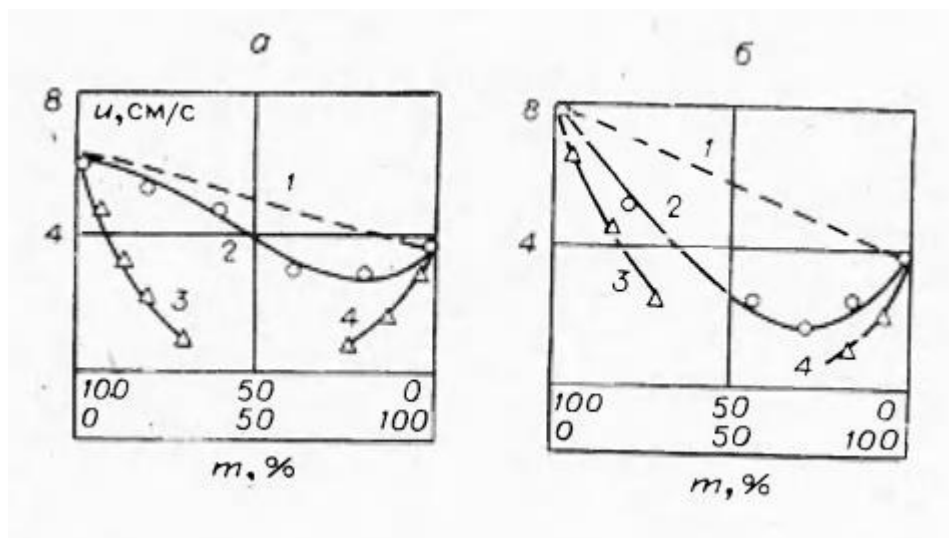


Рисунок 12– Зависимость скорости горения от состава для смеси $\text{Ti}+\text{B}-\text{Ti}+\text{C}$ (а) и $\text{Ti}+2\text{B}-\text{Ti}+\text{C}$ (б). 1 – теория, 2 – эксперимент, 3 – разбавление шихты моноборида сгоревшим карбидом (а) и шихты диборида сгоревшим карбидом (б), 4 – разбавление шихты карбида сгоревшим моноборидом (а) и диборидом (б)

Зависимость скорости горения смеси от X , имела выраженный минимум при $X = 30$ мас.%. Авторы предположили, что наличие минимума связано со стадийностью образования TiC и TiB_2 . Рассматривая процесс горения в рамках классических теоретических представлений, основанных на кондуктивном механизме передачи тепла в волне горения, объяснить наличие минимума скорости горения данной системы им не удалось. В работа [100] также исследовались особенности горения тройной системы $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$. Авторы наблюдали минимум скорости фронта горения при $X = 40$ мас.%. Для объяснения полученного результата в ряде экспериментов аморфный углерод или бор со средним размером частиц 1 мкм были заменены на их кристаллические модификации размером 200 мкм. Исследователи пришли к выводу, что важную роль в процессе горения играет стадийность тепловыделения реакций $\text{Ti}+\text{C}$ и $\text{Ti}+2\text{B}$. Предполагалось, что снижение скорости горения связано с тем, что одна из реакций происходит за видимым

фронтом горения, и поэтому скорость горения определяется не суммарным тепловыделением обеих реакций, а только той, которая является ведущей. В работах [102–104] на основе исследования последовательности фазообразования при горения порошковых смесей системе Ti-C-B с различным соотношением C/B, проведенного методом динамической рентгенографии, опровергается вывод о стадийности процесса тепловыделения. Показано, что независимо от соотношения компонентов в волне горения за время, не превышающее 1 секунды, происходит полное исчезновение дифракционных рефлексов кристаллических фаз титана и углерода, одновременно с чем формируются четкие рефлексы TiC и TiB₂. Однако остался открытым вопрос, почему добавление более быстрогорящей смеси Ti+2B к медленногорящей смеси Ti+C приводит к уменьшению скорости горения.

В работе [101] представлена экспериментальная зависимость скорости горения смеси (1-X)(Ti+C)+X(5Ti+3Si) с характерным размером частиц титана 20 мкм, которая имела глубокий минимум при $X = 0.4-0.5$. Авторы предположили, что добавление смеси Ti+C к смеси 5Ti+3Si приводит к уменьшению скорости горения композиционной смеси в 3 раз из-за конкуренции процессов растворения углерода и кремния в расплаве титана. Основанием для такого предположения послужило примерное равенство долей неметаллических компонентов в тройной смеси, которая горела с минимальной скоростью. Опираясь на полученные результаты и на аналогичное поведение зависимостей скоростей горения тройной системы Ti-C-B [99,100], авторы [101] выдвинули гипотезу о торможении скорости горения порошковых смесей вследствие конкуренции между реакциями неметаллических реагентов с расплавом металла для тройных систем $2Me+aY+bZ = MY_a+MZ_b$, где Me – металлический реагент (Ti, Zr, Hf, N и т.д.), а Y и Z – реагенты, которые образуют прочную связь с Me и обладают слабой реакционной способностью по отношению друг к другу (например, C–Si, C–B, C–Al, Si–B, B–Al и другие). Экспериментальная проверка гипотезы не проводилась.

В большинстве исследований, направленных на установление закономерностей горения СВС-систем, не учитывается влияние примесного газовыделения на скорость распространения фронта горения, и работы [99–101] не являются исключением. Закономерности горения, полученные в таком случае, не могут быть использованы для построения теории горения тройных конденсированных систем, поскольку не поддаются однозначной интерпретации из-за неконтролируемого воздействия примесного газовыделения.

Задачей данной работы являлось исследовать закономерности горения в условиях, максимально приближенным к модельным, т.е. при возможности контроля всех ведущих параметров процесса, включая примесное газовыделение. Для решения данной задачи было предложено модифицировать макроструктуру образцов путем гранулирования исходной порошковой шихты и проводить синтез в реакторе проточного типа. Такая организация эксперимента в ряде случаев позволяет минимизировать влияние примесного газовыделения на физическом уровне, при этом обеспечивая одномерную фильтрацию выделяющегося газа.

Задачами данной работы было:

1. Установить зависимость скорости горения от содержания $5\text{Ti}+3\text{Si}$ 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 $5\text{Ti}+3\text{Si}$ при изменении свободного объема над шихтой. Количественно оценить меру влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей.

3. Установить зависимость скорости горения от содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ 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 $2Me+aY+bZ = MeY_a+MeZ_b$ 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 $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$ и определить границы реализации кондуктивного и конвективного режимов горения.

6. Рассчитать коэффициент межфазового теплообмена для гранулированных смесей $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$, 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 $(Zr+0.5C)+xZrCN$ ($x = 20$ 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 $(Zr+0.5C)+xZrCN$ ($x = 20, 30$ мас.%) и рассчитать объемный поток газа, проходящего через фронт воспламенения, и количество азота, поглощаемого за фронтом воспламенения.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Исходные материалы и реагенты

Эксперименты по горению порошковых и гранулированных смесей проводили с использованием исходных веществ, перечень и характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики исходных реагентов

<i>Материал</i>	<i>Марка</i>	<i>Чистота, %</i>	<i>Размер частиц, мкм</i>	
			до 50 мас.%	до 90 мас.%
Ti	ПТМ	99.5	< 105	< 169
Zr	ПЦРК-1	97.6	< 14	< 38
Si	П/п	99.9	< 27	< 68
С (сажа)	П-803	99.9	< 2.5	< 4
В (аморфный)	Б-99А	99.9	< 2.4	< 13
Спирт этиловый технический 95% и поливинилбутираль				
Ar (99.993%) и N ₂ (99.6%)				

2.2 Методика гранулирования порошковых смесей

В работе гранулирование исходных порошковых смесей проводили с использованием связующего компонента, в качестве которого использовался поливинилбутираль (ПВБ). Выбор данного связующего обусловлен совокупностью технологических преимуществ: низкой стоимостью и доступностью, возможностью использовать в качестве растворителя малотоксичный этиловый спирт, низкой температурной разложения ПВБ (150-250 °С).

Методика гранулирования исходной порошковой смеси состоит из следующих этапов: 1) исходная порошковая смесь необходимого стехиометрического состава перемешивалась в гравитационном смесителе с металлическими шарами (масса шаров к массе порошковой шихты 1:1) в течение 4 ч; 2) затем к полученной порошковой шихте добавлялся 4% раствор

ПВБ в этиловом спирте и смесь гомогенизировалась до однородной массы; 3) далее полученная масса протиралась через лабораторное сито, установленное на лабораторном грохоте. Выбор размера ячейки сита зависел от необходимого размера гранул; 4) после формирования гранулы высушивались на воздухе в течение 12 ч; 5) высушенные гранулы рассеивались на необходимые фракции. Стоит отметить, что величина массового содержания ПВБ в гранулированной смеси не превышала 1%.

Для проверки влияния добавки ПВБ на закономерности горения и фазовый состав продуктов синтеза проводились исследования с использованием гранулированных смесей, полученных исключительно с добавлением этилового спирта в порошковую шихту (без ПВБ). Данный подход позволяет снизить общее количество примесных газов в системе, выделяющихся в процессе горения. Гранулы без связующей добавки достаточно хрупкие и склонны к разрушению, что ограничивает их реальное практическое применение. Однако такие гранулы вполне пригодны для решения исследовательских задач.

В работе использовались три фракции гранул: 1) мелкие гранулы 0.4–0.8 мм; 2) широкая фракция гранул 0.6–1.6 мм; 3) крупные гранулы 1.4–2 мм. Для проведения расчетов за характерный размер гранул принимали среднее арифметическое значение границ фракции: 1) $D = 0.6$ мм ($D_{0.6}$); 2) $D = 1.1$ мм ($D_{1.1}$); 3) $D = 1.7$ мм ($D_{1.7}$). Исследования закономерностей горения гранулированных смесей Ti-C-Si и Ti-C-B проводили с использованием гранул $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$, а системы Zr-0.5C в спутном потоке аргона и азота – $D_{1.1}$. В дополнительных экспериментах по определению скорости горения вещества внутри гранул использовались гранулы $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$.

2.3 Экспериментальная установка и условия проведения эксперимента

Исследования закономерностей горения тройных систем проводились на лабораторной экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 13.

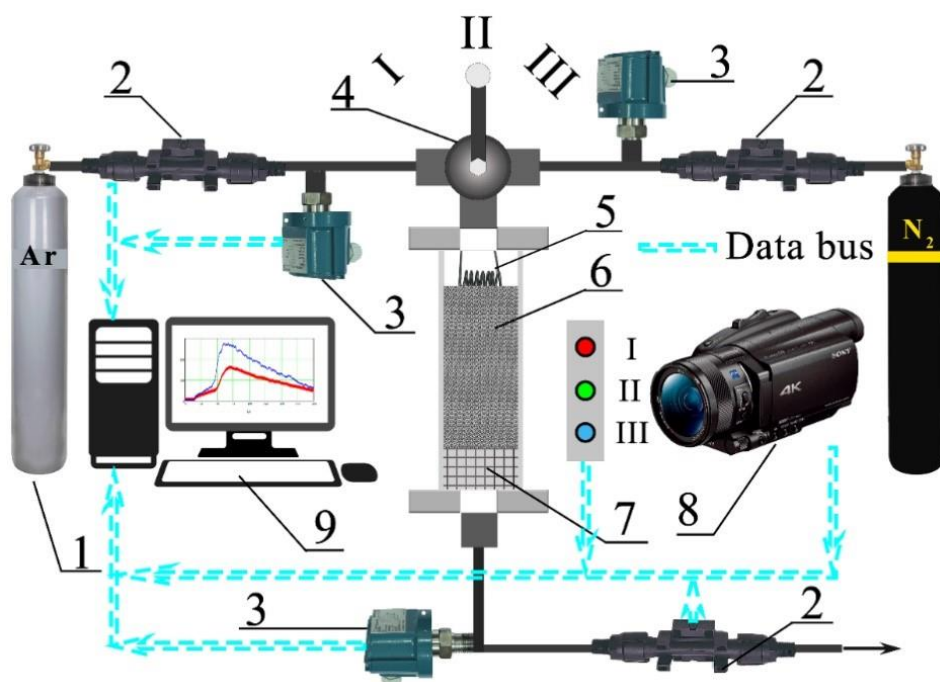


Рисунок 13 – Схема экспериментальной установки. 1 – баллон с аргоном, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа (I – азот; II – аргон; III – подача перекрыта), 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта в кварцевой трубке, 7 – подложка, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры

В качестве реактора использовалась кварцевая трубка с внешним диаметром 20 мм, высотой 90 мм и толщиной стенки 2 мм. Порошковая или гранулированная смесь засыпалась в кварцевую трубку (6), высота засыпки составляла 40–50 мм, в один конец которой предварительно вставлялась подложка из металлической сетки и минеральной ваты (7). Далее трубка закреплялась в лабораторной установке между двух уплотнительных элементов из вакуумной резины, что предотвращало попадание воздуха во время горения. Среду внутри трубки устанавливали с помощью трехпозиционного переключателя газа (4), позволяющего задавать режим проведения эксперимента: I – в потоке азота; II – в потоке аргона; III – подача перекрыта. Инициирование горения осуществлялось с верхнего торца засыпки путем теплового импульса от вольфрамовой спирали (5), который генерировался в результате прохождения электрического тока. Перед каждым экспериментом

исходную смесь продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм для исключения усадки и повышения воспроизводимости результатов. Контроль параметров среды в кварцевой трубке осуществлялся с помощью датчиков давления «Метран 55 ДИВ, модель 535» (3) и датчиков расхода AWM5104VN (2). Все датчики предварительно были тарированы. Данные от датчиков давления и расхода газа передавались через модульную систему сбора данных QMBox (модули QMS10 и QMS301) на персональный компьютер (9). Процесс горения регистрировался цифровой видеокамерой SONY FDR AX-700 при скорости съемки 100-250 кадров/с (8). Синхронизация видеозаписи с данными давления и расхода позволяла точно соотносить динамику горения с изменением условий в системе.

Скорость горения порошковых и гранулированных смесей определялась методом покадровой обработки видеозаписей. Представленные в работе значения скоростей горения являются средними по результатам 3–4 экспериментов для каждого состава. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышало 10%. В качестве примера на рисунке 14 приведены фотографии исходных порошковой и гранулированных смесей, а также кадры горения состава $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ с $X = 0.6$.



Рисунок 14 – 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 во вставке из металлической сетки

Исследование влияния примесного газовыделения (ПГ) на процесс горения проводилось при различных условиях фильтрации газов. Основная часть экспериментальных данных получена в условиях спутной фильтрации

(рисунок 14 а, б, в), при которой поток выделяющегося примесного газа (или внешнего потока газа) совпадает с направлением распространения фронта горения. Для устранения влияния ПГ в настоящей работе использовался следующий подход: горение осуществлялось в металлической сетчатой вставке диаметром 15 мм, помещённой внутрь стандартной кварцевой трубки (рисунок 14 г). Такая организация эксперимента обеспечивает отвод газообразных продуктов в зазор между вставкой и внутренней поверхностью трубки, тем самым убирая их влияние на фронт горения. Сетчатая вставка изготавливалась из стальной сетки с размером ячейки 1.1 мм для гранул $D_{1.1}$ и $D_{1.7}$, и 0.4 мм – для $D_{0.6}$. Проведённые эксперименты показали, что размер ячейки сетки не оказывает влияния на скорость горения.

Отдельные эксперименты при исследовании горения системы Ti-C-V проводили в условиях встречной фильтрации примесного газа, при которой течение газа направлено навстречу движения фронта горения. Для реализации встречного режима отвод газа через нижний торец установки перекрывался, а для выхода газа в верхней части кварцевой трубки делались три продольных пропила длиной 2-3 мм (рисунок 15).

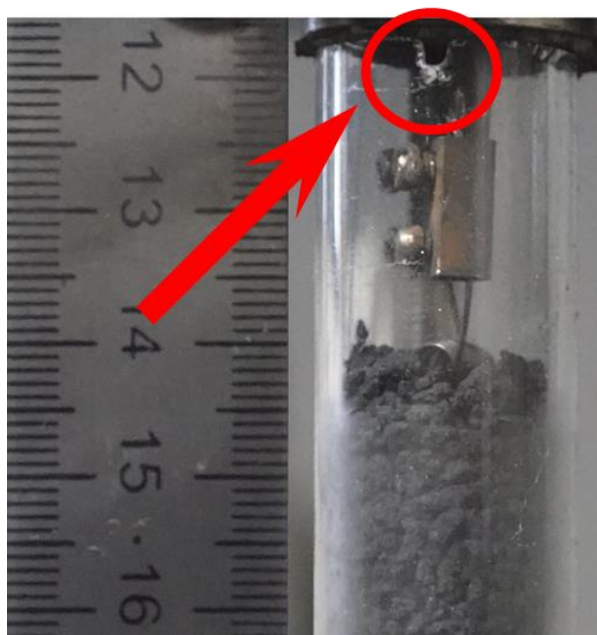


Рисунок 15 – Внешний вид верхнего торца кварцевой трубки с отверстием для организации встречной фильтрации примесного газа

2.4 Определение плотности гранул и насыпной плотности смесей

В рамках проводимого исследования требовалось определить, как насыпную плотность гранулированных смесей, так и плотность отдельных гранул. Насыпная плотность рассчитывалась по геометрическим размерам кварцевой трубки и массе используемой шихты. Для измерения плотности отдельных гранул применяли объемный метод, основанный на оценке изменения объема контрольного вещества (дистиллированная вода или мелкодисперсный порошок корунда Al_2O_3) при введении образцов известной массы.

2.5 Измерение температуры горения

Измерение температуры горения порошковых смесей проводилось в отдельных экспериментах с использованием термопарного метода на отдельной установке. Порошковая шихты засыпалась в бумажный стаканчик с подложкой из минеральной ваты и стальной сетки. Размеры стаканчика и масса шихты соответствовали параметрам кварцевой трубки, применяемой в основной серии экспериментов. В шихту вводились две вольфрам-рениевые термопары (ВР 5/20) с толщиной спая $\sim 150\text{--}200$ мкм. Стаканчик помещался в реакционную камеру с прозрачными окнами (рисунок 16). Внутри камеры создавалась инертная атмосфера аргона, подаваемого в постоянном режиме с отводом через специально отверстие, что позволяло поддерживать атмосферное давление внутри камеры. Инициирование горения осуществлялось с верхнего торца засыпки тепловым импульсом от вольфрамовой спирали. Сигнал с термопар регистрировались с помощью АЦП и отображался в виде термограмм на экране компьютера.

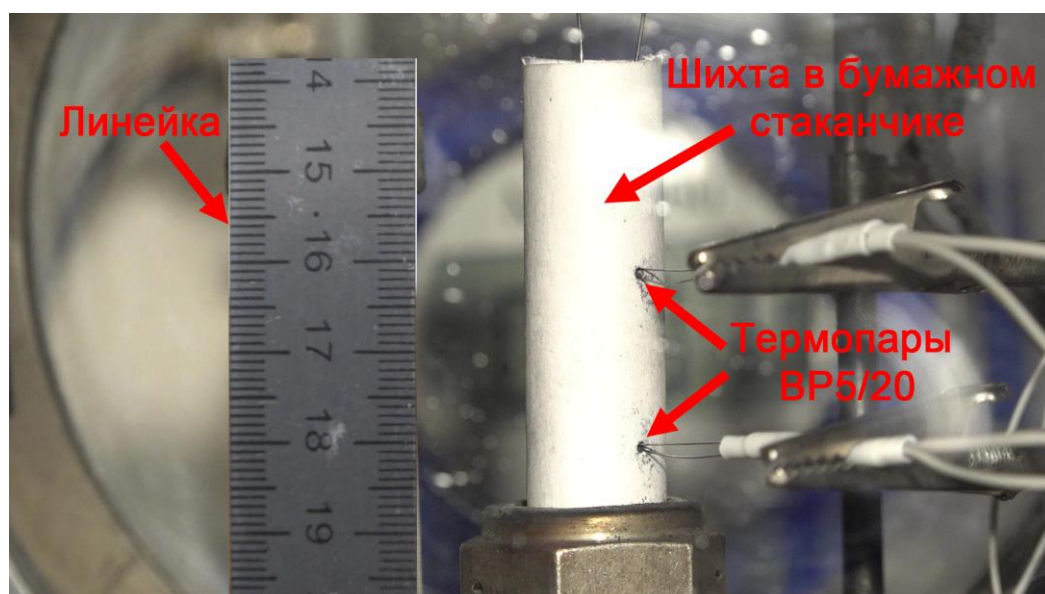


Рисунок 16 – Измерение экспериментальной температуры горения

2.6 Исследование продуктов синтеза

Фракционный состав порошков определялся методом лазерной гранулометрии на MicroSizer 201, позволяющем проводить измерения в диапазоне 0.2–600 мкм с разбиением на 40 фракций. Методика обеспечивает определение весового распределения частиц по размерам.

Фазовый состав продуктов синтеза исследовался с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (НПП Буревестник, Россия) в монохроматическом CuK_α -излучении, в режиме ступенчатого сканирования с диапазоном углов $20^\circ - 80^\circ$ и шагом съемки 0.02. Идентификация фаз осуществлялась по базе данных ICDD PDF2. Для уточнения параметров элементарной ячейки фаз карбонитридов циркония в образцы добавлялся эталон кремния (NIST SRM 640D). Полнопрофильный анализ проводился в программном пакете JANA2006 с использованием методик Ле Бейля и Ритвельда. Уточнялись параметры фона, сдвиг нуля, параметры профиля, параметры элементарной ячейки, текстура и количественное соотношение фаз. Структурные параметры кристаллических фаз не уточнялись.

Определение содержания азота в синтезированных карбонитридах циркония проводилось методом Кьельдаля. Пробы разлагали концентрированной серной кислотой в присутствии сернокислого калия (метод

мокрого сплавления). Образующийся аммоний разлагали щелочью, и выделившийся аммиак отгоняли водяным паром в борную кислоту. Количество аммиака определяли титрованием образовавшегося бората аммония раствором серной кислоты.

Расчеты адиабатической температуры горения и фазового состава продуктов синтеза выполнены с использованием программного комплекса THERMO (<http://www.ism.ac.ru/>).

ГЛАВА 3. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ti-C-Si ИЗ ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ: ВЛИЯНИЕ МАКРОСТРУКТУРЫ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ И ПРИМЕСНОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

Глава 3 посвящена исследованию влияния макроструктуры пористой среды и примесного газовыделения на макрокинетические закономерности горения тройной системы Ti-C-Si [105,106].

Силицид титана достаточно подробно изучен с точки зрения физико-механических свойств. Монолитный материал Ti_5Si_3 имеет низкую плотность (4.32 г/см^3), высокую температуру плавления (2130°C), отличную стойкость к окислению и коррозии, а также хорошее сопротивление ползучести при высоких температурах. Однако ряд недостатков, таких как низкая удельная прочность и вязкостью разрушения, ограничивает его применение. Для улучшения механических свойств Ti_5Si_3 , в частности вязкости разрушения, в литературе предложен метод армирования более жесткой керамикой, например, карбидом титана, который имеет близкий коэффициент теплового расширения (TiC : $7.7 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$; Ti_5Si_3 : $9.7 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) [107–109].

В литературном обзоре приведена работа [101], в которой исследовались закономерности горения тройной системы $(1-X)(Ti+C)+X(5Ti+3Si)$ на прессованных компактах. Экспериментальная зависимость скорости горения от состава имела минимум при $X = 0.4\text{--}0.5$, который авторы объяснили конкуренцией растворения углерода и кремния в расплаве титана. В этой же работе была предложена гипотеза о том, что эффект торможения скорости горения порошковых смесей является универсальным для тройных систем вида $2Me+aY+bZ = MeY_a+MeZ_b$, где Me – металл (Ti, Zr, Hf), а Y и Z – неметаллы, слабо взаимодействующие друг с другом (C-Si, C-B и др.). Однако экспериментальная проверка этой гипотезы не проводилась.

В работах [98,121] показано, что ПГ существенно влияет на закономерности горения бинарных смесей Ti+C и $5Ti+3Si$. Для объяснения этого эффекта использовалась ККМГ.

Исследования в данной главе проводились в соответствии с поставленными задачами:

1. Установить зависимости скорости горения от содержания $5\text{Ti}+3\text{Si}$ в порошковых и гранулированных смесях насыпной плотности $(100-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ при изменении свободного объема над шихтой.

2. С использованием конвективно-кондуктивной модели горения проанализировать влияние содержания $5\text{Ti}+3\text{Si}$ и свободного объема над шихтой на скорость горения порошковых смесей, а также количественно оценить меру тормозящего влияния примесного газовыделения на скорость горения.

3. Экспериментально проверить гипотезу о торможении скорости горения порошковых смесей вследствие конкуренции между реакциями неметаллических реагентов для тройных систем $2\text{Me}+a\text{Y}+b\text{Z} = \text{MeY}_a+\text{MeZ}_b$ на системе $\text{Ti}-\text{C}-\text{Si}$.

В таблице 2 приведен массовый состав исследованных смесей, адиабатические (T_{ad}) и экспериментальные (T_c) температуры горения. Термодинамические расчеты выполнены с использованием программного комплекса THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>).

Таблица 2 – Массовый состав смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ в зависимости от X , расчетные T_{ad} и экспериментальные T_c температуры горения

X	Ti , мас.%	C , мас.%	Si , мас.%	T_{ad} , K	T_c , K
0	80	20	0	3290	2950
0.2	78.8	16	5.2	3160	2450
0.4	77.6	12	10.4	2820	-
0.6	76.4	8	15.6	2430	2400
0.8	75.3	4	20.7	2400	-
1	74.1	0	25.9	2400	2350

Схема экспериментальной установки и методика проведения эксперимента подробно изложены в главе 2. Изменение свободного объема над исходной засыпкой достигалось за счет смены положения переключателя 4

(рисунок 13). В положении II свободный объем над смесью составлял 5 см³, в положении I он увеличивался до 30 см³.

3.1 Горение порошковых смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$

На рисунке 17 представлены экспериментальные значения скоростей горения (U_p) порошковых смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ в зависимости от содержания X при свободном объеме над шихтой 5 см³ (линия 1) и 30 см³ (линия 2), а также доля жидкой фазы в процентах от общей массы реакционной смеси, рассчитанная в программе THERMO (линия 3). Видно, что скорость фронта горения для составов с $X = 0.4$ и 0.6 при свободном объеме 5 см³ существенно превышает значения, характерные для бинарных смесей. При увеличении свободного объема над шихтой до 30 см³ скорости горения этих составов снизились до значений, близких к $X = 1$. Значение X , соответствующее максимуму содержания жидкой фазы, не совпадает с составом, при котором наблюдался экстремум скорости горения тройной смеси при свободном объеме 5 см³.

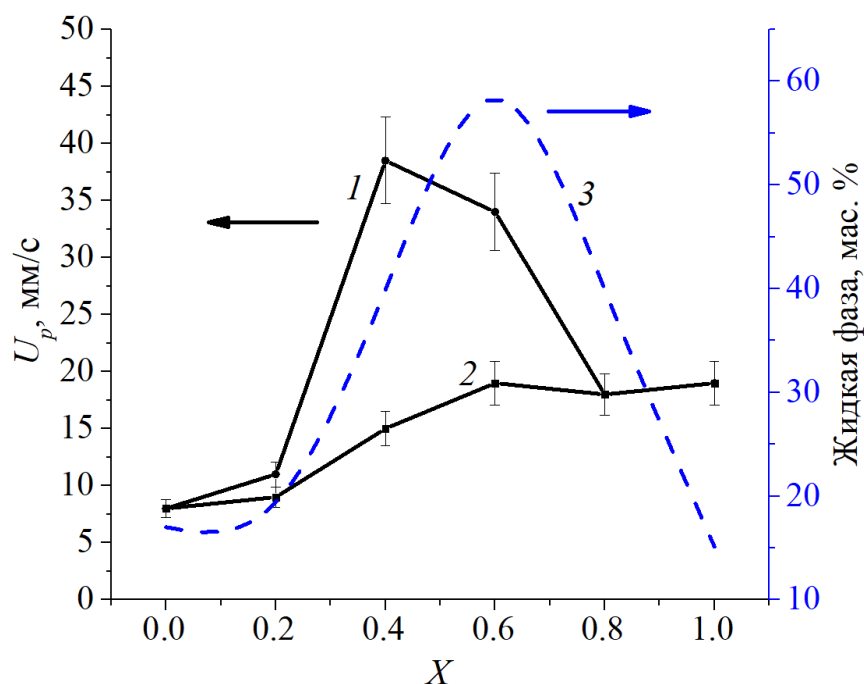


Рисунок 17 – Зависимость скорости горения порошковых смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C}) + X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ от X : 1 – свободный объем над шихтой 5 см³; 2 – свободный объем над шихтой 30 см³; 3 – массовая доля (%) жидкой фазы в реакционной смеси

Объяснить экстремум скорости горения порошковой смеси $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ при $X = 0.4$ и 0.6 (линия 1), а также втрое более высокую скорость горения смеси $5\text{Ti}+3\text{Si}$ по сравнению с $\text{Ti}+\text{C}$, несмотря на более высокую температуру горения последнего (см. таблицу 2), можно в рамках ККМГ. Выделение примесных газов перед фронтом горения в порошковой смеси происходит при одновременном выполнении двух условий, обеспечивающих прогрев частиц исходных компонентов. Первое условие – характерный размер исходных частиц d должен быть меньше ширины зоны прогрева $L = a_c/U_p$, где U_p – экспериментальная скорость горения гетерогенной порошковой смеси, a_c – коэффициент ее температуропроводности:

$$d < L \quad (3.1)$$

Второе условие – время тепловой релаксации частицы $t_h = d^2/4a$ (где a – коэффициент температуропроводности вещества частицы) должно быть меньше характерного времени ее нахождения в зоне прогрева t ($t = L/U_p = a_c/U_p^2$)

$$t_h < t \quad (3.2)$$

При расчете параметров L , t , t_h , использовали следующие значения теплофизических характеристик компонентов: $a_c = 10^{-6}$ м²/с [110], $a(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6}$ м²/с [111], $a(\text{C}) = 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с [112], $a(\text{Si}) = 5 \cdot 10^{-5}$ м²/с [113] и экспериментальные данные скоростей горения порошковых смесей U_p . В работе [110] показано, что температуропроводность в зоне прогрева волны горения порошковых смесей изменяется незначительно, поэтому значение a_c принимали одинаковым.

Результаты расчетов для титана с характерным размером частиц $d(\text{Ti}) = 120$ мкм, использованного в работе, сведены в таблицу 3. В столбце «+/-» знак «+» указывает на выполнение условий (3.1) и (3.2), обеспечивающих прогрев частиц, а знак «-» означает, что хотя бы одно из условий не выполняется. Выделение примесных газов из частиц кристаллического кремния пренебрежимо мало по сравнению с частицами титана и сажи [49], поэтому их влияние на процесс горения можно не учитывать. Для частиц сажи

характерный размер $d(C) = 3-4$ мкм значительно меньше ширины зоны прогрева L (таблица 3). Оценка времени тепловой релаксации частиц сажи $t_h(C)$ дает значения $t_h = 0.01-0.02$ мс, что свидетельствует о выполнении условий прогрева (3.1) и (3.2) для всех X . Доля сажи в тройной смеси при увеличении X от 0 до 1 уменьшается с 20 до 0 мас.%. Это приводит к уменьшению тормозящего действия примесного газовыделения из сажи на скорость распространения фронта горения.

Таблица 3 – Исходные данные и результаты расчетов L , t , и t_h для частиц Ti в зависимости от X для порошковых смесей состава $(1-X)(Ti+C) + X(5Ti+3Si)$

X	U_p , мм/с	$d(Ti)$, мкм	L , мкм	$t_h(Ti)$, мс	t , мс	+/-
0	8	120	125	0.45	16	+
0.2	11		91		8	-
0.4	38.5		26		0.7	-
0.6	34		29		0.9	-
0.8	18		56		3.1	-
1	19		53		2.8	-

Из данных таблицы 3 следует, что для частиц титана условие (3.2) выполняется для всех составов. Однако условие прогрева (3.1) справедливо только для смеси с $X = 0$. Это означает, что выделение примесных газов из обоих компонентов (титана и сажи) происходит в зоне прогрева волны горения только в смеси Ti+C. В соответствии с ККМГ это приводит к торможению распространения фронта горения. Большое фильтрационное сопротивление слоя жидкой фазы при горении смеси Ti+C, препятствующее выравниванию давления примесного газа перед и за слоем расплава, отмечено в работе [49].

Для смесей $0.2 \leq X \leq 1$ условие (3.1) не выполняется, частицы не успевают прогреваться и выделить газ перед фронтом. В результате газовыделение происходит преимущественно за фронтом, создавая давление на слой расплава, что, в соответствии ККМГ, увеличивает скорость его перемещения, а значит, и видимую скорость горения. Однако при увеличении X от 0 до 1 массовое содержание Ti снижается с 80 до 74 мас.%, что уменьшает

количество выделяемого примесного газа. Совокупность этих факторов объясняет постепенное повышение скорости горения тройной смеси при $X > 0.2$, но не максимум скорости горения при $X = 0.4$ и 0.6 , поскольку изменение содержания компонентов, выделяющих примесный газ (Ti и C), имеет линейный характер.

Как видно из рисунка 17, в области с максимальным содержанием жидкой фазы $0.4 \leq X \leq 0.6$, где $L = 26$ и 29 мкм при размере частиц $d(\text{Ti}) = 120$ мкм, скорость горения порошковых смесей значительно возрастает, поскольку основной процесс десорбции примесных газов происходит за фронтом горения. Эффект усиливается снижением газопроницаемости слоя расплава, т.к. чем больше содержание жидкой фазы в реакционной смеси, тем более поровое пространство заполнено расплавом в зоне распространения, что препятствует выравниванию давления между продуктами синтеза и зоной прогрева [56]. Несовпадение значения X , при котором достигается максимальная скорость горения ($X \approx 0.4$), с областью максимального содержания расплава в смеси ($X \approx 0.6$) может быть связано с более высокой температурой горения для смеси с $X = 0.4$ (таблица 2). Более высокая температура горения снижает вязкость расплава, что приводит к увеличению скорости горения (коэффициент фильтрации слоя расплава обратно пропорционален вязкости).

Далее была проведена проверка влияния ПГ на скорость горения. Для этого условия эксперимента изменялись таким образом, чтобы уменьшить давление примесных газов за слоем расплава и, согласно ККМГ, снизить скорость горения. В ходе эксперимента переключатель 4 (рисунок 13) оставался в положении I, что увеличивало свободный объем над шихтой до 30 см^3 . Результаты измерения скорости горения в этих условиях приведены на рисунке 17 линии 2. Для $X = 0$ смена условий эксперимента не привела к изменению скорости горения. Как было показано выше, в этой смеси примесный газ выделяется преимущественно перед фронтом горения. Для $X = 1$ отсутствие изменений в скорости горения может быть связано с уплотнением реакционной смеси при остывании расплава, затрудняющим фильтрацию газа

через продукт синтеза, что отмечено в работе [40]. Наиболее заметные различия в скоростях горения при разных условиях эксперимента наблюдались при $X = 0.4$ и 0.6 . Исчезновение выраженного максимума скорости для смесей с наибольшим содержанием жидкой фазы и постепенный рост скорости горения с увеличением X при изменении условий эксперимента подтверждает правильность сделанного предположения о влиянии примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей.

3.2 Горение гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$

На рисунке 18 приведены скорости горения (U_{gr}) гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ для гранул $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$ при различных значениях X . Переход от порошковых к гранулированным смесям сопровождается качественным изменением характера зависимости. Если для порошков скорость горения $5\text{Ti}+3\text{Si}$ более чем в 2 раза превышала скорость $\text{Ti}+\text{C}$, то в случае гранулированных смесей наблюдался обратный эффект: скорость горения смеси $\text{Ti}+\text{C}$ оказывается более чем в 2 раза выше для обеих фракций гранул. При этом во всем диапазоне составов гранулы $D_{1.7}$ имеют более высокую скорость горения по сравнению с $D_{0.6}$. Добавление 20 мас.% кремния приводит к увеличению скорости горения относительно $\text{Ti}+\text{C}$, что связано с увеличением доли жидкой фазы. Стоит отметить, что изменение свободного объема над гранулированной засыпкой не оказывало заметного влияния на скорость горения. Это связано с изменением механизма распространения волны горения, а также высокой газопроницаемостью гранулированной смеси и отсутствием сплошного жидкого слоя.

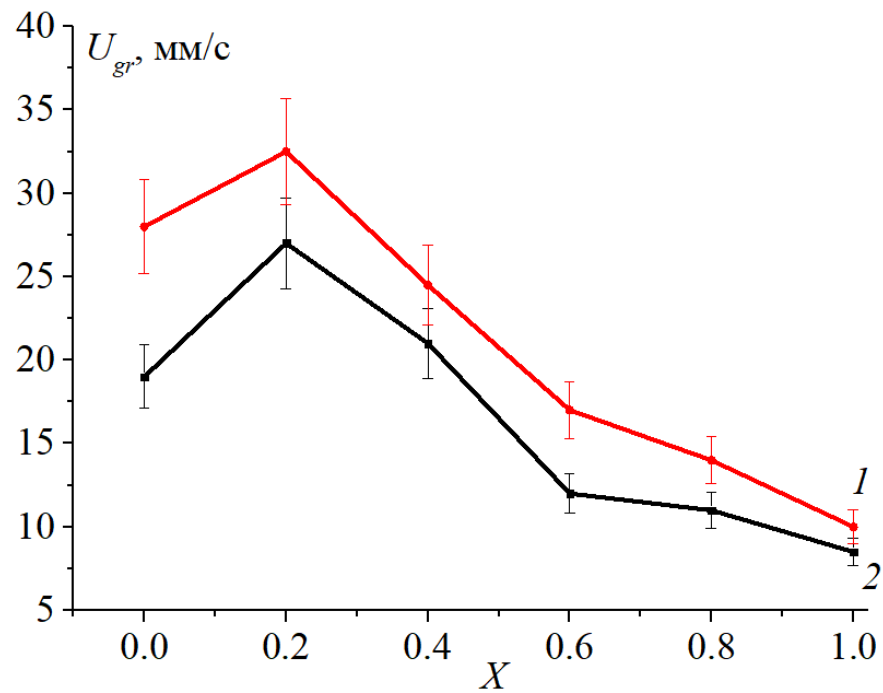


Рисунок 18 – Зависимость скорости горения гранулированной смеси $(1-X)(\text{Ti}+\text{C}) + X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ от X : 1 – гранулы $D_{1.7}$ и 2 – $D_{0.6}$

Зная экспериментальные значения скоростей горения для двух размеров гранул, можно определить скорость сгорания вещества гранулы U_{in} и время передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} [98,121]. Следует отметить, что процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси, поскольку размер гранул намного больше размера частиц исходных порошков. Однако условия для отвода примесных газов из зоны горения в гранулированных смесях значительно облегчены по сравнению с порошковой засыпкой, т.к. длина зоны фильтрации газа в грануле не превышает половину диаметра гранулы D . Таким образом, скорость горения вещества гранул U_{in} можно рассматривать как скорость горения порошковой смеси, в которой влияние примесных газов нивелировано.

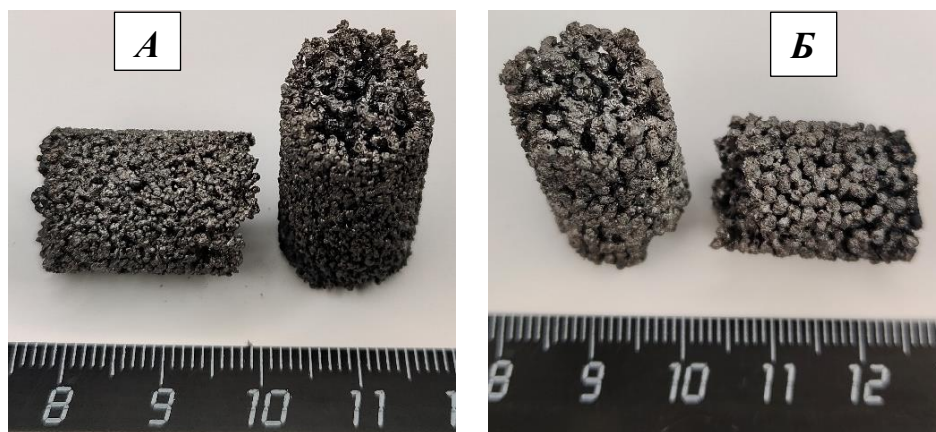


Рисунок 19 – Внешний вид продуктов синтеза при $X = 0.6$ гранулированных смесей $D_{0.6}$ (А) и $D_{1.7}$ (Б)

В процессе горения гранулы сохраняли свои размеры и не спекались друг с другом (рисунок 19), поэтому можно считать, что передача тепла между ними происходит преимущественно в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом теплопередачи. Будем считать, что для гранулированных смесей одинакового состава скорость горения вещества гранул U_{in} и время передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} одинаковы для разных размеров гранул. Для проверки применимости такого подхода необходимо убедиться в выполнении следующих условий:

$$h < D \quad (3.4)$$

где h – глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения, которая определяется:

$$h = (a_c \cdot t_{ig})^{1/2} \quad (3.5)$$

Как и выше, a_c – коэффициент температуропроводности вещества гранулы ($a_c = 10^6 \text{ м}^2/\text{с}$ [110]), t_{ig} – время передачи горения от гранулы к грануле. Из физических соображений ясно, что

$$t_{ig} \leq t_b = D / U_{gr} \quad (3.6)$$

где t_b – время сгорания гранулы, рассчитанное по данным экспериментов. Выполним верхнюю оценку глубины прогрева гранулы к моменту воспламенения, то есть примем $t_{ig} = t_b$.

Для исследуемых составов $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ на основе экспериментальных данных скоростей горения гранулированных смесей с использованием формул (3.5) и (3.6), была рассчитана глубина прогрева гранул h . Для гранул с $D_{0.6}$ глубина прогрева изменяется с 0.18 до 0.27 мм, а для $D_{1.7}$ – от 0.25 до 0.41 мм. Поскольку для всех рассматриваемых смесей выполняется условие (3.4), прогрев гранул до момента воспламенения может быть описан моделью полубесконечного тела. В таком случае распространение фронта горения внутрь гранул происходит в основном по непрогретому веществу. Это условие позволяет считать время передачи горения между гранулами t_{ig} и скорость горения вещества гранулы U_{in} одинаковыми для гранул разных размеров.

В образце, состоящем из большого количества гранул, время сгорания одной гранулы t_b определяется как сумма времени сгорания вещества гранулы t_{com} и времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} :

$$t_b = t_{com} + t_{ig} \quad (3.7)$$

После подстановки t_b из (3.7) в формулу (3.6) и замены $t_{com} = D/U_{in}$ получаем выражение, связывающее экспериментальное значение скорости горения гранулированной смеси U_{gr} с U_{in} и t_{ig} :

$$U_{gr} = U_{in} / (1 + U_{in} \cdot t_{ig} / D) \quad (3.8)$$

Подставляя в (3.8) экспериментальные значения D и U_{gr} для двух фракций гранул одинакового состава, получаем систему уравнений с двумя неизвестными U_{in} и t_{ig} .

$$\begin{cases} U_1 = \frac{U_{in} \cdot D_1}{(D_1 + U_{in} \cdot t_{ig})} \\ U_2 = \frac{U_{in} \cdot D_2}{(D_2 + U_{in} \cdot t_{ig})} \end{cases} \quad (3.9)$$

Как было сказано выше, скорость горения вещества внутри гранулы U_{in} является эквивалентом скорости горения порошковой смеси без влияния ПГ. Следовательно, можно количественно оценить влияние ПГ через отношение

U_{in}/U_p . Результаты расчета U_{in} , t_{ig} и U_{in}/U_p сведены в таблицу 4. Наибольшее тормозящее влияние примесный газ оказывает на смеси Ti+C, что согласуется с результатом расчета прогрева частиц титана по условию (3.1) (см. таблицу 2). Соотношение значений скоростей горения гранулированных смесей и скорости горения вещества внутри гранул находится в согласии с выражением (3.8): для каждого X скорость горения гранулированной смеси увеличивается при увеличении размера гранул D , при этом скорость горения вещества внутри гранул выше скорости горения гранулированных смесей.

Таблица 4 – Экспериментальные скорости горения порошковых смесей U_p и результаты расчета U_{in} , t_{ig} и U_{in}/U_p

X	U_p , мм/с	U_{in} , мм/с	t_{ig} , мс	U_{in}/U_p
0	8	38	16	4.75
0.2	11	37	6	3.36
0.4	38.5	27	6	0.7
0.6	34	22	23	0.6
0.8	18	16	18	0.89
1	19	11	16	0.58

Проведем сравнительный анализ данных скоростей горения порошковых и гранулированных смесей. На рисунке 20 представлены зависимости U_{in} и U_p при свободном объеме над шихтой 5 и 30 см³. Величина U_{in} (линия 1) монотонно уменьшается по мере увеличения массовой доли X , что согласуется со снижением адиабатической температуры горения (таблица 2). Для смеси $X = 0$ значение U_{in} превышает скорости горения порошковых смесей (линии 1, 2), что объясняется замедлением скорости горения порошковой смеси вследствие выделения примесных газов перед фронтом горения. Аналогичный результат наблюдается и для состава с $X = 0.2$. Для смесей с $X = 1$ значение U_{in} оказывается ниже скорости горения порошковой смеси. В этом случае более высокая скорость горения порошковой смеси связана с выделением примесного газа за фронтом горения. Для смесей с $X = 0.4$ и 0.6 скорость горения вещества внутри гранул ниже скорости горения порошковых смесей при свободном

5 см³, но выше при 30 см³, что подтверждает сильное влияние условий проведения эксперимента на скорость горения.

Предположим, что для скорости горения вещества гранул применимо правило аддитивности, тогда U_{in}^* можно представить, как сумму скоростей горения вещества стехиометрических бинарных смесей с учетом их массовых долей:

$$U_{in}^* = (1-X)U_{in}(Ti+C) + XU_{in}(5Ti+3Si) \quad (3.10)$$

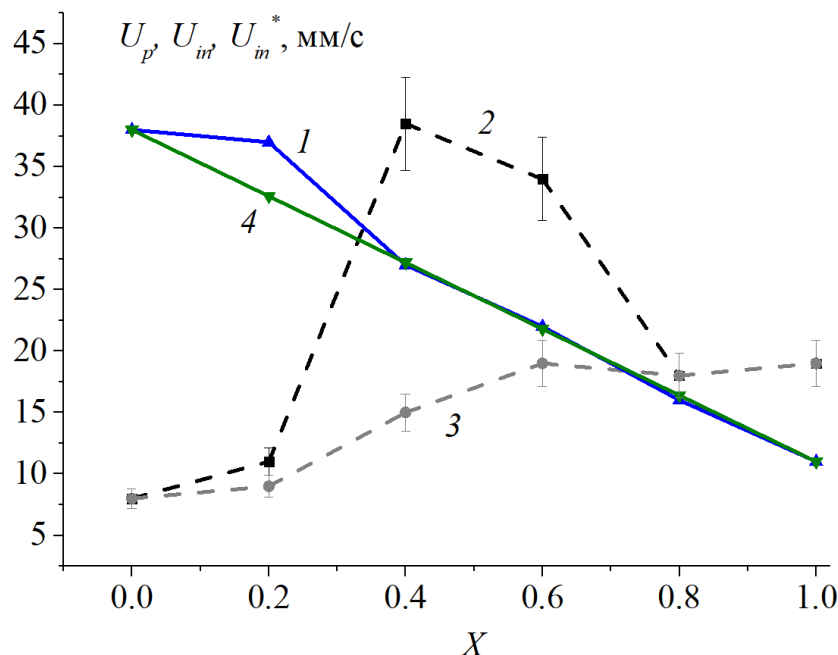


Рисунок 20 – Зависимость скорости горения от X : 1 – скорость горения вещества гранул U_{in} по (3.8) – (3.9); 2 – скорость порошковой смеси при объеме 5 см³; 3 – при объеме 30 см³; 4 – скорость U_{in}^* по формуле (3.10)

На рисунке 20 линии 4 видно, что значения U_{in}^* близки к U_{in} (линия 3), полученной по экспериментальным скоростям горения гранулированных смесей по формуле (3.8). Это подтверждает, что основной причиной немонотонного изменения скорости горения порошковых смесей $(1-X)(Ti+C)+X(5Ti+3Si)$ является выделение примесных газов из частиц титана и сажи в процессе синтеза, а не торможение взаимодействия углерода и кремния с расплавом титаном вследствие конкуренции процессов их растворения, как предполагалось в работе [101].

На рисунке 21 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза порошковых смесей для $X = 0.4$ и 0.8 . Фазовый состав продуктов идентичен для порошковых и гранулированных смесей одинакового состава и не зависит от условий проведения экспериментов. Для всех смесей продуктами синтеза являются две фазы TiC и Ti_5Si_3 .

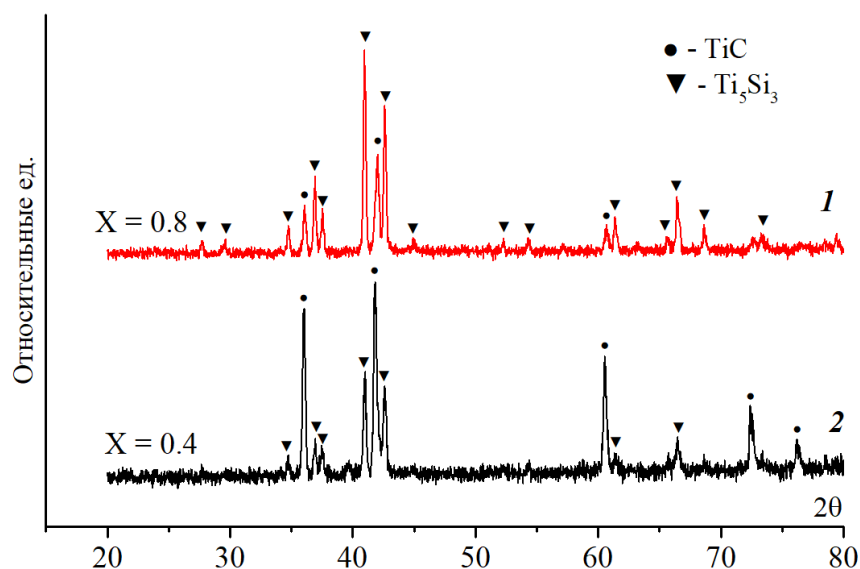


Рисунок 21 – Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения порошковых смесей состава $(1-X)(\text{Ti}+\text{C}) + X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ при $X = 0.8$ (1) и 0.4 (2)

3.3 Выводы по главе 3

1. Экспериментально показано, что изменение свободного объема над порошковой засыпкой существенно влияет на зависимость скорости видимого фронта горения от X , что подтверждает сильное влияние ПГ. Применение конвективно-кондуктивной модели горения, учитывающей влияние примесных газов, позволило объяснить полученные экспериментальные данные с единых позиций.

2. Экспериментально установлено, что переход к гранулированным смесям приводит к инверсии зависимости скорости горения от X . Порошковая смесь $5\text{Ti}+3\text{Si}$ имеет более высокую скорость горения по сравнению с $\text{Ti}+\text{C}$, тогда как в гранулированных смесях наблюдается противоположная тенденция: скорость горения $\text{Ti}+\text{C}$ более чем в два раза превышает скорость горения

$5\text{Ti}+3\text{Si}$. Установлено, что качественное изменение характера зависимости обусловлено влиянием примесного газа.

3. Для гранулированных смесей экспериментально-расчетным методом определена скорость горения вещества гранул, время передачи горения от гранулы к грануле, а также количественно оценено влияние ПГ на скорость горения порошковых смесей.

4. Установлено, что при отсутствии влияния ПГ зависимость скорости горения вещества гранул от X описывается функцией близкой к линейной.

5. По данным РФА установлено, что фазовый состав продуктов синтеза для порошковый и гранулированных смесей одинакового состава идентичен, т.е. различие скоростей горения смесей не связано с процессами фазообразования в волне горения.

6. Проведенные исследования системы Ti-C-Si не подтвердили гипотезу о торможения скорости горения вследствие конкуренции между реакциями C и Si с расплавом Ti , продемонстрировав сильное влияние ПГ.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СВС-СМЕСЕЙ Ti-C-B. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООБМЕНА ФИЛЬТРУЮЩЕГОСЯ ГАЗА С ГРАНУЛАМИ

Глава 4 посвящена исследованию макрокинетических закономерностей горения порошковых и гранулированных СВС-смесей Ti-C-B [114–116].

Перспективным направлением в области получения керамо-матричных композиционных порошковых материалов методом СВС является синтез карбидно-боридных систем переходных металлов. Эти материалы, благодаря уникальному сочетанию механических и электрических свойств, а также высокой стойкости к коррозии и окислению при повышенных температурах, востребованы в различных технологических областях [117]. Одним из наиболее известных примеров является система TiC–TiB₂, относящаяся к материалам класса СТИМ (16/3) [118]. Она нашла применение при производстве режущих пластин с невозобновляемыми режущими кромками, не требующими заточки. За счет того, что исходные порошки Ti-C-B образуют эвтектический твердый раствор в процессе горения, конечные изделия характеризуются высокой однородностью структуры и низкой пористостью, что, в свою очередь, обеспечивает высокую прочность на изгиб [119].

Из анализа работ по горению прессованных образцов системы Ti-C-B [99,100] следует, что добавление к смеси Ti+C более быстрогорящей композиции Ti+2B приводит к снижению скорости горения. Авторы объясняют это явление стадийностью тепловыделения: одна из реакций протекает за видимым фронтом горения. В результате скорость горения определяется не суммарным тепловыделением, а лишь ведущей реакцией, что приводит к снижению общей скорости процесса. Однако дополнительной проверки этого предположения сделано не было.

Исследование в главе 4 проводилось в соответствии с поставленными задачами:

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

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

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

4. Экспериментально проверить гипотезу о торможения скорости горения порошковых смесей вследствие конкуренции между реакциями неметаллических реагентов для тройных систем $2Me+aY+bZ = MeY_a+MeZ_b$ на системе $Ti-C-B$.

Исследуемые составы $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$, где X – массовое содержание $Ti+2B$, значения адиабатической (T_{ad}) и экспериментальной (T_c) температур горения, насыпной плотности порошковых смесей представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Составы исходных смесей $(1-X)(Ti+C)+X(Ti+2B)$, расчетные и экспериментальные значения температуры горения, значения скорости горения порошковых смесей и их насыпная плотность

X	Ti , мас. %	C , мас. %	B , мас. %	T_{ad} , K	T_c , K	ρ , г/см ³
0	79.9	20.1	-	3290	2720	1.25
0.2	77.7	16	6.3	3190	-	1.23
0.3	76.7	14	9.3			1.16
0.4	75.5	12	12.5			1.1
0.6	73.3	8	18.7		2630	1.12
0.8	71.1	4	24.9		-	1
0.9	69.9	2	28.1			1.03
1	68.8	-	31.12	3190	2800	1.06

4.1 Анализ горения порошковых смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$

На рисунке 22 представлен график зависимости скорости горения порошковых и гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ от X . Экспериментальные данные показывают, что скорость горения гранулированных смесей, независимо от размера гранул, превышает скорость горения порошков. Крупные гранулы $D_{1.7}$ демонстрируют более высокую скорость горения по сравнению с мелкими гранулами $D_{0.6}$.

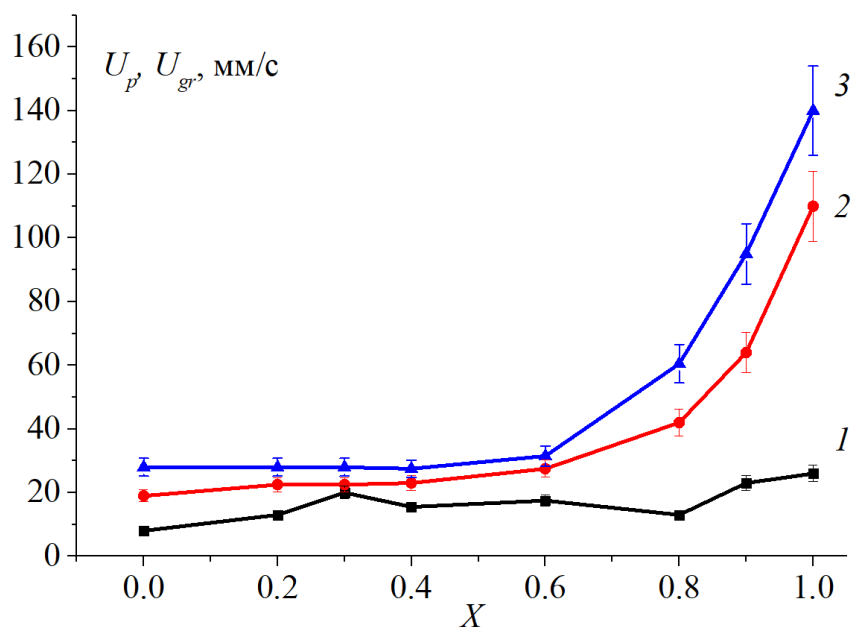


Рисунок 22 – Зависимость скорости горения в системе $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ от X : 1 – порошковая смесь; 2 – гранулы $D_{0.6}$; 3 – гранулы $D_{1.7}$

Проведем подробный анализ экспериментальных данных скоростей горения порошковых смесей. В таблице 5 представлены значения T_{ad} и T_c исследуемых составов, из которых видно, что температура горения составов изменяется незначительно. Из этого следует, что температурный фактор не является определяющим параметром, влияющим на рост скорости горения. Согласно результатам РФА, продукты горения как порошковых, так и гранулированных смесей состоят из двух фаз – TiC и TiB_2 , что согласуется с термодинамическими расчетами в программе THERMO. Увеличение содержания X в порошковой смеси приводит к немонотонному росту скорости горения относительно смеси $\text{Ti}+\text{C}$ во всем изученном диапазоне составов.

Из литературных данных известно, что горение $Ti+C$ сопровождается выделением примесного газа объемом 20–40 см³/г [7], тогда как при горении $Ti+2B$ объем выделяющегося газа достигает 80–100 см³/г [120]. Также известно, что более 90 мас.% объема этого газа приходится на водород [54]. Таким образом, увеличение содержания X приводит к росту количества примесного газа в общей смеси. Объяснить влияние ПГ на закономерности горения в гетерогенных порошковых системах на качественном уровне можно в рамках ККМГ. Согласно ККМГ, распространение фронта волны горения в порошковой смеси определяется движением расплава наиболее легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесного газа перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а повышение давления за фронтом, напротив, способствует ее увеличению. Однако количественно учесть влияние примесного газа на скорость горения в порошковых смесях не представляется возможным, т.к. остается неизвестным распределение объема газа, выделяющегося перед и за фронтом горения. Это существенно затрудняет описание с единых позиций зависимости скорости горения порошковых смесей от массового содержания X .

Как было отмечено ранее, исключить влияние ПГ можно либо с помощью термовакуумной обработки, либо путем гранулирования порошковой шихты. Гранулирование позволяет минимизировать влияние ПГ за счет увеличения газопроницаемости засыпки и отсутствия сплошного жидкого слоя в поперечном сечении образца, а небольшой размер гранул (небольшая длина зоны фильтрации газа) обеспечивает свободный отвод примесного газа в процессе горения.

4.2 Кондуктивный режим горения гранулированных смесей $X \leq 0.6$

Перейдем к анализу зависимостей скоростей горения гранулированных смесей от X (рисунок 22 линии 2 и 3). Переход от порошковых смесей к гранулированным приводит к кардинальному изменению характера

зависимости. Во-первых, зависимость становится монотонной, во-вторых, весь диапазон изменения X можно разделить на два характерных участка: 1. $X \leq 0.6$ – скорость горения изменяется незначительно (от 28 до 31 мм/с); 2. $X > 0.6$ – скорость горения значительно возрастает (от 31 до 144 мм/с). Для $X = 1$ скорость горения крупных гранул $D_{1.7}$ в 5 раз превышает скорость горения $X = 0$, а для мелких гранул $D_{0.6}$ – в 6 раз. При этом практически весь диапазон изменения скоростей горения сосредоточен в интервале $X > 0.6$. В работе [72] экспериментально доказано, что гранулированная смесь Ti+C, полученная из аналогичных порошков титана и сажи, с применением той же методики гранулирования и размера гранул, горит в кондуктивном режиме. Это позволяет утверждать, что в диапазоне $X \leq 0.6$ реализуется кондуктивный механизм, при котором передача тепла от гранулы к грануле осуществляется преимущественно теплопроводностью. Дополнительная проверка реализации данного механизма для смесей $X \leq 0.6$ будет проведена в экспериментах по горению во встречном потоке, в металлической сетке, а также на основе анализа экспериментальных данных по теории фильтрационного горения.

Можно предположить, что рост скорости горения гранулированных смесей при $X > 0.6$ связан со смесей режима горения на конвективный. Конвективный механизм, по сравнению с кондуктивным, характеризуется более высокой видимой скоростью горения за счет поджигания потоком горячего газа гранул с поверхности. В конвективном режиме скорость горения значительно превышает теоретические оценки, полученные в рамках теории фильтрационного горения [91].

В кондуктивном режиме горения гранулированных смесей ($X \leq 0.6$), как показано в работе [121], процесс сгорания вещества внутри гранулы во многом аналогичен горению порошковой смеси насыпной плотности, поскольку характерный размер гранулы значительно превышает размер исходных порошковых частиц. При этом отвод примесных газов из гранул осуществляется значительно легче, чем в порошковой засыпке, во-первых, благодаря более высокой газопроницаемости гранулированной смеси, во-

вторых, из-за небольшого размера гранул, при котором длина зоны фильтрации газа не превышает половину диаметра гранулы. Таким образом, скорость сгорания вещества внутри гранулы (U_{in}) можно рассматривать как скорость горения порошковой засыпки без влияния ПГ. В процессе горения гранулы сохраняют форму и не спекаются между собой, что позволяет предположить, что передача тепла между гранулами осуществляется по кондуктивному механизму. Аналогично системе Ti-C-Si предположим, что для смесей определенного состава скорость сгорания вещества гранул U_{in} и время передачи горения от гранулы к грануле (t_{ig}) одинаковы для гранул разных размеров. Для проверки применимости такого подхода необходимо выполнение условия:

$$h < D \quad (4.1)$$

где h – глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения; D – характерный диаметр гранулы. Согласно теории теплопроводности, глубину прогрева h можно рассчитать по формуле:

$$h = (a_c \cdot t_{ig})^{1/2} \quad (4.2)$$

где a_c – коэффициент температуропроводности гранулы ($a_c = 10^{-6}$ м²/с), t_{ig} – время передачи горения от гранулы к грануле.

Из физических соображений ясно, что время передачи тепла от гранулы к грануле t_{ig} не может превышать экспериментально определяемое полное время сгорания гранулы t_b :

$$t_{ig} \leq t_b = D / U_{gr} \quad (4.3)$$

где U_{gr} – экспериментальная скорость горения гранулированной смеси.

Возьмем верхнюю оценку глубины прогрева гранулы к моменту воспламенения, для этого примем, что $t_{ig} = t_b$.

Расчеты по формулам (4.2) и (4.3) показывают, что глубина зоны прогрева h для $D_{0.6}$ состава $X = 0$ и $X = 0.6$ составляет 0.18 мм и 0.15 мм. Для $D_{1.7}$ глубина прогрева этих составов составляет 0.25 мм и 0.23 мм, соответственно (оценки сверху). Таким образом, условие (4.1) выполняется для обеих фракций гранул. Выполнение неравенства (4.1) позволяет рассматривать

прогрев гранул до момента воспламенения как прогрев полубесконечного тела и считать время передачи горения между гранулами t_{ig} одинаковым для гранул разных размеров. Кроме того, из неравенства (4.1) следует, что распространение фронта горения внутри гранул осуществляется преимущественно по непрогретому веществу, поэтому U_{in} также можно считать одинаковой для гранул разных размеров.

Экспериментально определяемое время сгорания гранулы t_b складывается из времени сгорания вещества гранулы t_{com} и времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} :

$$t_b = t_{com} + t_{ig} \quad (4.4)$$

После подстановки t_b из (4.3) в формулу (4.4) и замены $t_{com} = D/U_{in}$ получаем выражение, связывающее экспериментальное значение скорости горения гранулированной смеси U_{gr} с U_{in} и t_{ig} :

$$U_{gr} = U_{in} / (1 + U_{in} \cdot t_{ig} / D) \quad (4.5)$$

При последовательной подстановке в (4.5) значений D и U_{gr} для двух фракций гранул получаем систему уравнений с двумя неизвестными, которая связывает искомые значения U_{in} и t_{ig} с экспериментальными скоростями горения для двух фракций $U_{0.6}$ и $U_{1.7}$ одного состава:

$$\begin{cases} U_{0.6} = \frac{U_{in} \cdot D_{0.6}}{(D_{0.6} + U_{in} \cdot t_{ig})} \\ U_{1.7} = \frac{U_{in} \cdot D_{1.7}}{(D_{1.7} + U_{in} \cdot t_{ig})} \end{cases} \quad (4.6)$$

Мерой влияния ПГ в порошковых смесях является отношение скорости горения вещества гранул U_{in} к скорости горения порошковой смеси U_p . Расчетные значения U_{in} , t_{ig} и U_{in}/U_p для составов $X \leq 0.6$ сведены в таблицу 6. Наибольшее значение отношения U_{in}/U_p наблюдается для состава Ti+C. Как отмечалось ранее, количество примесного газа, выделяющегося при горении смеси Ti+2B, достигает 100 см³/г, что примерно в 4 раза превышает содержание газа в Ti+C. Однако тормозящее влияние ПГ в смесях с Ti+2B оказывается

заметно ниже, чем в случае Ti+C. Согласно ККМГ, это указывает на то, что основное газовыделение в смесях с Ti+2В происходит за фронтом горения. Снижение влияния ПГ в гранулированных смесях приводит к уменьшению времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} и снижению скорости горения вещества гранул U_{in} относительно Ti+C, что качественно отличает их от порошковых смесей.

Таблица 6 – Экспериментальные значения насыпной плотности гранулированной смеси (ρ_s), скорости горения порошковых (U_p) и 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

4.3 Конвективный режим горения гранулированных смесей $X > 0.6$

Перейдем к проверке предположения о смене режима горения с кондуктивного на конвективный в гранулированных смесях с $X > 0.6$.

Помимо увеличения скорости горения гранулированных смесей $X > 0.6$, в ходе исследования был зафиксирован экспериментальный факт, прямо указывающий на вероятную смену режима. Отмечено, что в нижнем торце установки уплотнительный элемент из вакуумной резины воспламенялся через несколько секунд после достижения фронтом горения нижней границы исходной шихты. Для составов с $X \leq 0.6$ подобное явление не наблюдалось. Воспламенение уплотнительного элемента возможно только при наличии значительного количества горячего газа, выделяющегося за видимым фронтом горения, что характерно именно для конвективного режима.

Из прошлых работ по горению гранулированных смесей известно [91], что переход в конвективный режим может быть обусловлен выделением газообразных продуктов разложения ПВБ, которые служат дополнительным источником примесного газа. Уменьшение общего количества газа в системе должно препятствовать смене режима горения. Для проверки этой гипотезы были подготовлены гранулированные смеси с $X \geq 0.6$ без ПВБ, в качестве жидкого связующего использовался этиловый спирт.

Установлено, что в отсутствии ПВБ скорость горения составов с $X = 0.6$ и 0.8 практически не изменилась, тогда как для составов с $X = 0.9$ и 1 она существенно возросла (рисунок 23). Таким образом, избежать перехода горения в конвективный режим за счет снижения общего количества газа в системе не удалось. Можно предположить, что конвективный режим горения в отсутствии ПВБ вызван потоком примесного водорода, содержащегося в исходных порошках.

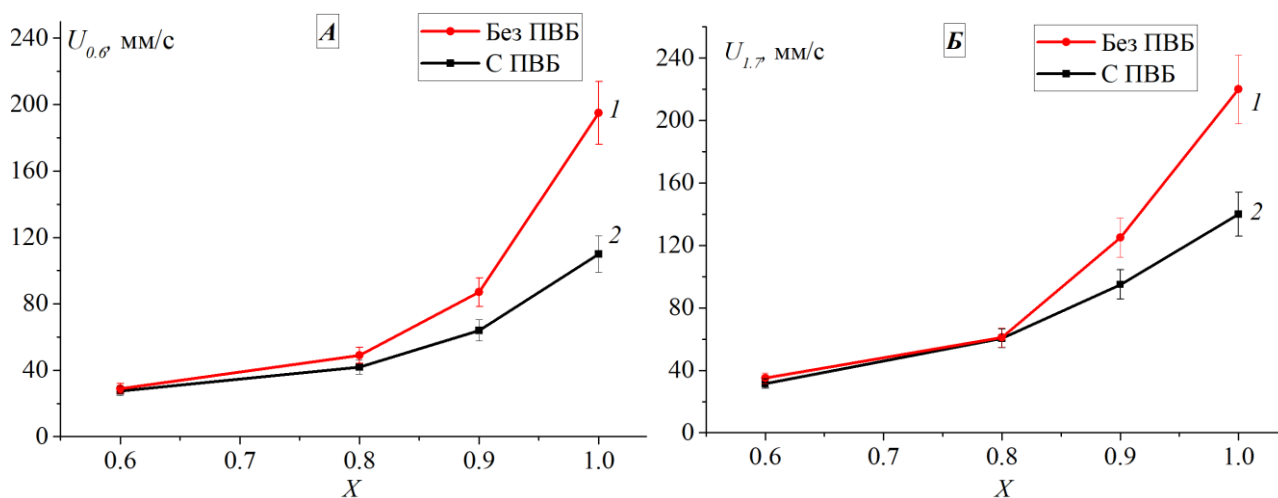


Рисунок 23 – Зависимость скорости горения гранулированных смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ от X без ПВБ (1) и с добавкой ПВБ (2): *A* – гранулы $D_{0.6}$; *B* – гранулы $D_{1.7}$

Такой неожиданный эффект увеличения скорости горения при уменьшении количества примесного газа, во-первых, может быть связан с пониженной прочностью гранул, полученных без ПВБ. Гранулы без полимерного связующего достаточно хрупкие, поэтому можно предположить, что под действием давления выделяющегося газа оторвавшиеся раскаленные

частицы с поверхности гранулы могут уноситься спутным газовым потоком и способствовать более эффективному зажиганию нижележащих слоев гранул. Однако при реализации данного механизма следовало бы ожидать более высокую скорость горения мелких гранул $D_{0.6}$, обладающих большей удельной поверхностью, чего в эксперименте не наблюдалось. Во-вторых, с условиями зажигания. Процесс воспламенения гранул с ПВБ осложняется необходимостью расхода тепла на разложение связующего в поверхностном слое. Лишь после этого возможно воспламенение вещества гранул [91], что дополнительно может приводить к замедлению распространения фронта горения.

4.3.1 Встречный режим фильтрации примесного газа

Установив, что газообразные продукты разложения ПВБ не являются причиной перехода горения в конвективный режим, было решено проверить влияние режима фильтрации примесного газа, т.е. изменить направление потока со спутного на встречный. Известно, что при встречной фильтрации реализуется кондуктивный режим горения [7]. Эксперименты проводили на гранулированных смесях $D_{1.7}$ как с ПВБ, так и без него.

Встречный режим фильтрации был реализован следующим образом: в нижнем торце установки отверстие для отвода газа блокировалось, а в верхнем торце кварцевой трубки, где происходило зажигание, были сделаны три отверстия для выхода избыточного давления газа (рисунок 15). Оценки показали, что благодаря высокой газопроницаемости гранулированной среды и небольшой длине засыпки выравнивание давления выделяющегося газа происходит практически мгновенно.

На рисунке 24 представлена сравнительная гистограмма скоростей горения гранул $D_{1.7}$ с добавкой ПВБ и без нее для составов $X \geq 0.6$ в спутном и встречном режимах фильтрации примесного газа. Видно, для состава $X = 0.6$ изменение направления фильтрации не привело к значительному изменению скорости горения. Это подтверждает сделанное ранее предположение о том, что

горение гранулированных смесей $X \leq 0.6$ в спутном потоке примесного газа протекает по кондуктивному механизму, а вблизи состава $X = 0.6$, вероятно, находится граница условий смены режимов горения. Для состава $X = 0.8$ во встречном режиме скорость горения снизилась примерно в 2 раза, а для $X = 1$ – в 3 раза по сравнению со спутным режимом. Кроме того, во встречном режиме скорость горения гранул без добавки ПВБ оказалась выше, чем гранул с ПВБ, что связано с дополнительными затратами тепла на разложение связующего. Полученные данные указывают на существенный вклад условий фильтрации примесного газа, конвективного теплопереноса, в скорость горения гранулированных смесей.

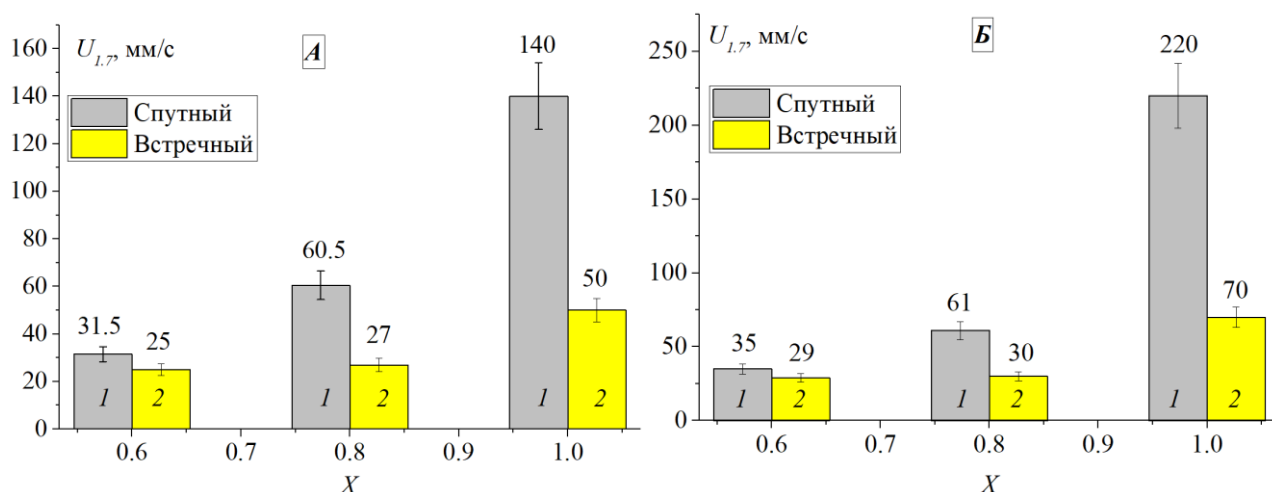


Рисунок 24 – Гистограмма значений скоростей горения гранул $D_{1.7}$ с $X \geq 0.6$ при спутной и встречной фильтрации примесного газа: А – с ПВБ, Б – без ПВБ

4.3.2 Горение гранулированной смеси в условиях отвода примесного газа

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что примесный газ является основной причиной значительного увеличения скорости горения составов с $X > 0.6$. В работе [91] был предложен оригинальный способ отвода примесного газа из гранулированной шихты. Для этого шихта засыпалась во вставку из металлической сетки, обеспечивающей выход газа в зазор между шихтой и стенкой кварцевой трубки (рисунок 14 г). Такой метод позволяет

определить кондуктивную скорость горения U_0 , т.е. скорость, полученную без влияния конвективного теплопереноса спутным потоком газа.

Эксперименты по горению смесей $X \geq 0.6$ в металлической сетке показали, что при отводе примесного газа скорость горения гранул $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$ значительно снижается (рисунок 25).

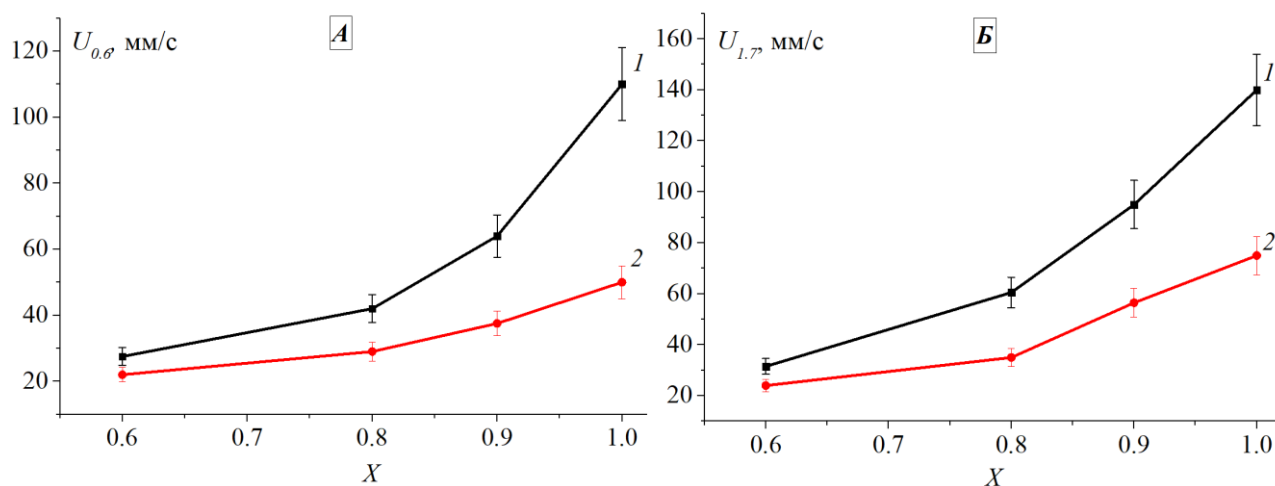


Рисунок 25 – Зависимость скорости горения гранулированных смесей от X в спутном режиме фильтрации ПГ (1) и с отводом ПГ в зазор (2);

A – гранулы $D_{0.6}$, B – гранулы $D_{1.7}$

Высокая скорость горения составов $X \geq 0.8$ в условиях спутной фильтрации примесного газа можно объяснить, детально рассмотрев процесс нагрева гранулы потоком газа во фронте горения при конвективном режиме (рисунок 10) [122]. В масштабе отдельной гранулы структура фронта горения является двумерной: видимый фронт распространяется по поверхности гранулы, в то время как фронт прогрева гранулы движется от поверхности к ее центру. Одновременно в прогретом слое гранулы идет процесс разложения ПВБ и выделение примесного газа. Толщина этого слоя h к моменту воспламенения зависит от скорости горения вещества внутри гранулы U_{in} , которая ранее была рассчитана для смесей, горящих в кондуктивном режиме. Аналогичным образом, используя экспериментальные скорости горения гранулированной смеси для двух фракций гранул в условиях кондуктивного режима (т.е. по данным скоростей горения в металлической сетки), найдем

скорость горения вещества внутри гранулы U_{in} и время передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} для $X > 0.6$. Результаты расчетов приведены в таблице 7.

Механизм выделения примесного газа именно за видимым фронтом горения становится более понятным при сравнении характерных времен процессов. Для этого проведем численные оценки времени воспламенения (τ_{ig}) и времени тепловой релаксации гранулы (t_h). В конвективном режиме время воспламенения гранулы можно оценить по выражению (оценка сверху):

$$\tau_{ig} = \frac{D}{U_{gr}} \quad (4.7)$$

где U_{gr} – экспериментальная скорость горения гранулы, D – диаметр гранулы.

Время воспламенения для $D_{1.7}$ при $X = 0.8$ – 0.028 с, при $X = 1$ – 0.012 с; для $D_{0.6}$ время воспламенения при $X = 0.8$ – 0.014 с, при $X = 1$ – 0.006 с.

Время тепловой релаксации гранул t_h можно оценить по формуле:

$$t_h = \frac{r^2}{a_c} \quad (4.8)$$

где $r = D/2$; a_c – коэффициент температуропроводности гранулы ($a = 10^{-6}$ м²/с).

Для $D_{1.7}$ время тепловой релаксации составляет 0.72 с, для $D_{0.6}$ – 0.09 с. Проведенные оценки показывают, что для исследуемых смесей $t_h \gg \tau_{ig}$, следовательно, к моменту воспламенения прогревается только поверхностный слой гранулы, что является необходимым условием реализации конвективного режима горения, т.е. основная масса ПВБ внутри гранулы не успевает разложиться в видимом фронте горения.

Важно отметить, что результаты РФА продемонстрировали независимость фазового состава продуктов синтеза от условий проведения экспериментов (режим фильтрации примесного газа, структура образцов, наличие связующей добавки). Во всех случаях продукты состоят из двух фаз – TiC и TiB₂ (рисунок 26), что согласуется с термодинамическими расчетами, выполненными в программе THERMO.

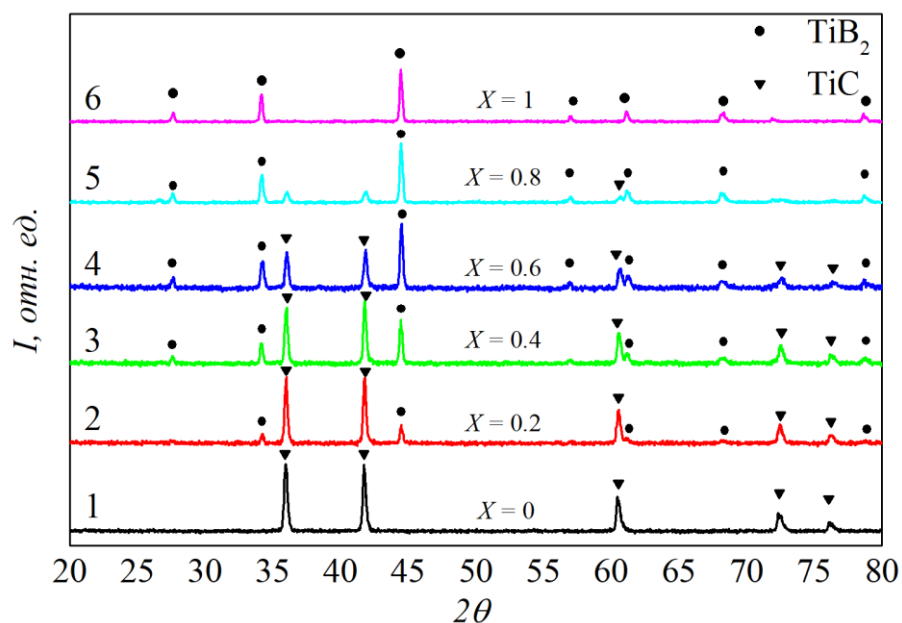


Рисунок 26 – Типичные дифрактограммы продуктов горения смесей $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$: 1 – $X = 0$; 2 – $X = 0.2$; 3 – $X = 0.4$; 4 – $X = 0.6$; 5 – $X = 0.8$; 6 – $X = 1$

4.4 Определение критических условий смены режимов горения гранулированных смесей

Совокупность полученных результатов показывает, что основной причиной реализации конвективного режима горения является примесный газ, основная часть которого приходится на водород [49,54]. В дальнейших расчетах примем, что весь объем примесного газа представлен на водород.

Для определения критического значения X , при котором происходит переход от кондуктивного к конвективному режиму горения, необходимо вычислить содержание примесного водорода на грамм смеси. Логика выбора критического значения X и размера гранул для расчета количества примесного газа основывается на двух положениях. Во-первых, переход должен осуществляться в диапазоне $0.6 \leq X \leq 0.8$. Во-вторых, необходимо определить минимальное количество газа в смеси, достаточное для объяснения экспериментальных данных. Этим требованиям удовлетворяет расчет массовой доли газа в смеси (w_H) в критических условиях, выполненный на основе экспериментальных значений для гранул $D_{1.7}$.

В критических условиях, в соответствии с [122], выполняется следующее балансное соотношение, связывающее количество примесного газа на грамм смеси, необходимого для прогрева горячим газом слоя толщиной h до температуры воспламенения гранулы:

$$(T_g - T_{ig})U_{gr}w_H\rho_s c_g = (T_{ig} - T_0)U_{gr}\rho_s c_s \frac{3h}{r} \quad (4.9)$$

где T_g – температура газа; T_{ig} – температура воспламенения гранулы, T_0 – начальная температура; U_{gr} – экспериментальная скорость горения гранул, h – глубина слоя, который необходимо нагреть до температуры воспламенения потоком ПГ ($h = a / U_{in}$), w_H – массовая доля водорода в исходной смеси, c_g – теплоемкость газа; ρ_s – насыпная плотность и c_s – удельная теплоемкость пористого вещества.

Как следует из выражения (4.9), количество газа, необходимое для прогрева гранул одинакового состава (т.е. одинаковой толщины слоя h), но разных размеров ($D_{1.7}$ и $D_{0.6}$), будет отличаться примерно в 3 раза.

Оценим минимальный объем водорода $V_{кр}$ на грамм смеси, который необходим для нагрева поверхностного слоя гранулы толщиной h до температуры воспламенения. Согласно результатам экспериментов (см. рисунок 23, рисунок 25), состав с $X = 0.6$ предположительно соответствует критическим условиям перехода горения в конвективный режим. Для этого состава $U_{in} = 27$ мм/с (см. таблицу 7), тогда толщина прогретого слоя $h = 37$ мкм.

Известно, что взаимодействие титана с водородом не приводит к воспламенению смеси Ti+С [123], поэтому в качестве температуры воспламенения гранулы (T_{ig}) примем температуру плавления титана [124]. Удельная теплоемкость смесей c_s рассчитывалась по удельной теплоемкости составляющих компонентов Ti, С, В [124] и их содержанию в смесях, насыпная плотность гранулированных смесей ρ_s определена экспериментально. Примем следующие значения величин необходимых для расчета: $T_g = 3190$ К,

$T_{ig} = 1933 \text{ К}$, $T_0 = 300 \text{ К}$, $c_s = 630 \text{ Дж/(кг К)}$, $\rho_s = 0.9 \text{ г/см}^3$, $c_g = 15 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг К)}$,
 $r = 0.85 \text{ мм}$, $h = 37 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$.

Из соотношения (4.9) найдем массовую долю газа в смеси w_H по отношению к насыпной плотности гранулированной смеси ($w_H = 8.2 \times 10^{-3}$). Объем водорода на грамм смеси в критических условиях определим как $V_{кр} = w_H / \rho_H$, (где ρ_H – плотность водорода при н.у., $\rho_H = 0.09 \text{ кг/м}^3$ [124]). Таким образом $V_{кр} = 90.5 \text{ см}^3/\text{г}$.

Известно, что в процессе горения из $\text{Ti}+2\text{В}$ выделяется примерно в 4 раза больше газа, чем из $\text{Ti}+\text{С}$ [7,120]. Тогда объем примесного газа V в зависимости от массовой доли X в смеси можно выразить как:

$$V(X) = k(3X / 100 + 1) \quad (4.10)$$

На основе полученных выше значений объема газа на грамм смеси в критических условиях $V_{кр} = 90.5 \text{ см}^3/\text{г}$, $X = 0.6$ можно определить k ($k = 32.3 \text{ см}^3/\text{г}$) и затем найти содержание водорода на грамм смеси для остальных значений X . Результаты вычислений сведены в таблицу 7.

Таблица 7 – Сводная таблица экспериментальных данных и результатов расчетов

X	U _{gr} , мм/с		U ₀ , мм/с		U _{in} , мм/с	t _{ig} , мс	c _s , Дж/кг К	V, см ³ /Γ	G ,кг/м ² с		w _H ·10 ⁻³
	D, мм								D, мм		
									D _{0.6}	D _{1.7}	
0.6	27.5	31.5	22	24	27	3.5	630	90	0.2	0.23	8.2
0.8	42	60.5	29	35	42	5.5	650	111	0.37	0.53	9.7
1	110	140	50	75	100	6.2	675	130	1.14	1.45	12

Покажем, что с учетом рассчитанных значений содержания водорода в смеси теория фильтрационного горения (ТФГ) не дает удовлетворительного объяснения причины увеличения скорости горения смесей $X = 0.8$ и 1. Проверка по ТФГ позволит обосновать реализацию конвективного режима горения этих смесей.

В соответствии с ТФГ максимальная скорость горения U_f при спутном потоке газообразных продуктов достигается, если весь примесный газ выделяется за фронтом реакции [7]. В этом случае U_f выражается формулой:

$$U_f = U_0 + \frac{G_g c_g}{c_s \rho_s} \quad (4.11)$$

где U_0 – кондуктивная скорость фронта горения в отсутствие потока газа; G_g – массовый расход газа, ρ_s – насыпная плотность гранулированной смеси, c_g и c_s – удельная теплоемкость газа и смеси.

Если весь примесный газ будет выделяться за фронтом реакции, то массовый поток газа можно выразить формулой $G_g = U_f w_H \rho_s$. Тогда выражение для U_f принимает вид:

$$U_f = \frac{U_0}{1 - \frac{w_H c_g}{c_s}} \quad (4.12)$$

Результаты расчета по формуле (4.12) показали, что для гранул $D_{1.7}$ состава $X = 0.6$ (рисунок 27) выполняются необходимые условия реализации как конвективного, так и кондуктивного режимов горения. Это подтверждает, что критические условия смены режима горения определены верно. Для составов с $X = 0.8$ и 1 рассчитанные по ТФГ скорости горения U_f оказываются существенно ниже экспериментальных значений U_{gr} , что подтверждает реализацию конвективного режима горения для этих составов.

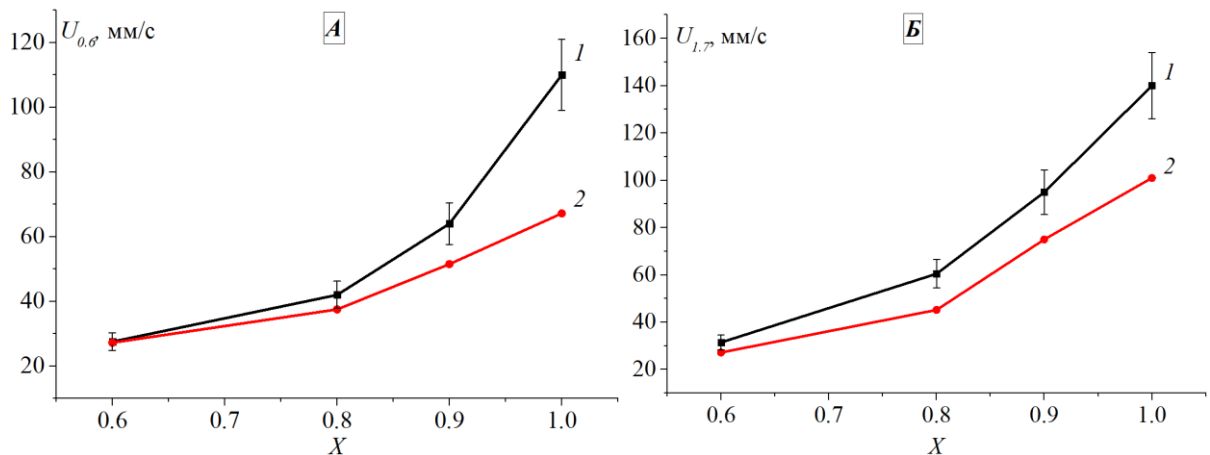


Рисунок 27 – Зависимость скорости горения гранулированных смесей от X в спутном потоке примесного газа (1) и рассчитанные по ТФГ (2);

A – гранулы $D_{0.6}$; B – гранулы $D_{1.7}$

Для проверки корректности выбора размера гранул $D_{1.7}$ при определении критических условий по соотношению (4.9) была рассчитана массовая доля водорода w_H^* для гранул $D_{0.6}$ того же состава при сохранении остальных параметров неизменными. В этом случае $w_H^* = 23.2 \times 10^{-3}$. Далее по ТФГ (4.12) были рассчитаны скорости горения для обоих размеров гранул и сопоставлены с экспериментальными данными. Для $D_{1.7}$ с $X = 0.6$ экспериментальная скорость горения в спутном режиме составляет $U_{1.7} = 31.5$ мм/с, тогда как расчет по ТФГ дает значение $U_f = 53.3$ мм/с. Для $D_{0.6}$ этого же состава экспериментальная скорость $U_{0.6} = 27.5$ мм/с, а расчет по ТФГ дает $U_f = 48.8$ мм/с. Таким образом, количество примесного газа, определенное по формуле (4.9) для $D_{0.6}$, не соответствует полученным экспериментальным данным и критическим условиям перехода, т.к. $U_f > U_{gr}$. Поэтому в дальнейших расчетах для описания конвективного режима будут использоваться значения w_H , полученные для $D_{1.7}$ (таблица 7).

Зная количество примесного газа на грамм смеси и экспериментально определенные скорости горения гранулированных смесей, проверим, может ли коэффициент теплообмена между потоком газа и гранулированной смесью, рассчитанный по известным из литературы формулам [125], обеспечить скорость нагрева поверхности гранулы, которая следует из экспериментов.

4.5 Расчет коэффициента теплообмена в конвективном режиме горения гранулированной смеси за счет потока примесного газа

В соответствии с [125] коэффициент теплообмена между пористым веществом и газовым потоком описывается следующими соотношениями:

$$\alpha_h = Nu \lambda_g / D \quad (4.13)$$

$$Nu = \frac{Re Pr^{1/3} \Psi(\varepsilon)}{4}, \quad Re = \frac{G_g D}{(1 - \varepsilon) \mu}, \quad Pr = \frac{c_g \mu}{\lambda_g}$$

$$\Psi(\varepsilon) = 0.508 - 0.56 \cdot (1 - \varepsilon), \quad \varepsilon < 0.4 \quad (4.14)$$

$$\Psi(\varepsilon) = 1 - 1.164 \cdot (1 - \varepsilon)^{2/3}, \quad \varepsilon > 0.4$$

где Nu – число Нуссельта; Re – число Рейнольдса; Pr – число Прандтля; λ_g – коэффициент теплопроводности водорода; D – диаметр гранулы; μ – динамическая вязкость; $0 < \varepsilon < 1$ – открытая пористость конденсированной среды; ρ_g – плотность и c_g – теплоемкость газа; ρ_s – насыпная плотность и c_s – удельная теплоемкость пористого вещества; G_g – массовый поток газа, втекающего в образец.

Подставляя выражение (4.14) в (4.13), получаем формулу для расчета коэффициента теплообмена [81]:

$$\alpha_h = \frac{\rho_g \cdot G_g \cdot c_g \cdot Pr^{-2/3} \cdot (1 - \varepsilon)^{-1} \cdot \Psi(\varepsilon)}{4} \quad (4.15)$$

Расчетные значения α_h , приведенные в таблице 8, были получены с величиной открытой пористости ε равной 0.5, что соответствует данным работы [81]. Число Прандтля для водорода принималось равным 0.7.

В конвективном режиме коэффициент теплообмена α^* может быть определен на основе экспериментальных данных по скоростям горения. Учитывая, что в конвективном режиме время зажигания гранулы τ_{ig} существенно меньше характерного времени ее прогрева t_h , изменение температуры поверхности во времени $T(0,t)$ может быть описано в приближении полубесконечного тела [126]:

$$\frac{T(0,t) - T_0}{T_g - T_0} = 1 - \phi\left(H\sqrt{\alpha^* t}\right) \quad (4.16)$$

где T_0 – начальная температура тела, T_g – температура нагретого газа, $\phi(\omega) = \exp(\omega^2)(1 - \operatorname{erf}(\omega))$ – табличная функция, $H = \alpha^*/\lambda_c$, λ_c – коэффициент теплопроводности гранулы. В конвективном режиме перенос тепла газом происходит по направлению движения фронта горения вдоль поверхности гранулы, тогда как прогрев внутреннего объема гранулы обеспечивается кондуктивным механизмом (рисунок 10). Поэтому для оценки времени зажигания целесообразно использовать значения времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} , полученные для кондуктивного режима (см. таблицу 7).

Воспламенение гранулы в потоке примесного газа (водорода) происходит при нагреве ее поверхности до температуры плавления титана 1955 К [123]. Для исследуемых смесей в качестве температуры газа T_g принимается адиабатическая температура горения, рассчитанная в программе THERMO (таблица 5). Важно отметить, что коэффициент теплообмена, а значит и скорость горения в конвективном режиме, определяется не только максимальной температурой горения, как в классической теории [7], но и температурой воспламенения гранулы [81].

Подставим в левую часть значения $T(0,t) = 1955$ К, $T_0 = 300$ К и $T_g = 3190$ К, находим:

$$\phi\left(H\sqrt{at_{ig}}\right)=0.41 \quad (4.17)$$

По данным таблиц этому значению функции соответствует следующее значение аргумента:

$$H\sqrt{at_{ig}} = 1.06 \quad (4.18)$$

Как и при расчетах, проведенных выше, $a = 10^{-6}$ м²/с, а коэффициент теплопроводности гранулы примем $\lambda_c = 1$ Вт/(м К) [134].

Результаты расчета теоретического коэффициента теплообмена α_h по уравнению (4.15) и экспериментального α^* по (4.16) для $D_{1.7}$ при $X \geq 0.6$ и для $D_{0.6}$ при $X \geq 0.8$ представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Теоретический α_h и экспериментальный α^* коэффициенты теплообмена гранулированных смесей $X \geq 0.6$

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

Коэффициент межфазового теплообмена, рассчитанный на основе экспериментальных данных α^* , значительно отличается от значений, полученных с помощью теоретических формул α_h . Это расхождение указывает на то, что расчет по формуле (4.15) не позволяет объяснить существование конвективного режима горения смесей с $X \geq 0.6$.

Существенное отличие экспериментальных значений α^* от теоретических α_h может быть связано, с одной стороны, с шероховатостью поверхности гранул и случайным характером их укладки, что способствует быстрому прогреву поверхностного слоя потоком горячего газа и зажиганию гранулы. Однако, на наш взгляд, основная причина несоответствия заключается в ограниченности метода расчета по Гольдштику, который предназначен для химически инертных пористых сред [125]. В инертных гранулах процесс теплообмена продолжается до достижения гранулой температуры втекающего в пористую засыпку газа и может лимитироваться скоростью теплообмена внутри гранулы. Поэтому значительные отклонения от теоретических расчетов в таких системах не наблюдаются. В наших же экспериментах среда является химически активной, что приводит к появлению конвективного режима горения, который невозможен для засыпки из инертных гранул. После прогрева поверхностного слоя гранулы до температуры зажигания начинается горение ее вещества, и стадия «инертного» прогрева на этом завершается. Таким образом, в активных гранулированных смесях удалось экспериментально определить коэффициент теплообмена между поверхностью гранул и фильтрующимся газом в условиях, когда внутренний теплообмен не является лимитирующей стадией. Подобные условия характерны для реакторов с зернистым слоем катализатора, в которых протекают экзотермические реакции (например, окисления).

4.6 Выводы по главе 4

1. Экспериментально установлено, что зависимость скорости горения порошковой смеси насыпной плотности от X имеет немонотонный характер, что связано с влиянием примесного газовыделения.

2. Показано, что в гранулированных смесях $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$ состава $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{В})$ при увеличении X происходит смена кондуктивного режима горения на конвективный режим. Составы с $X \leq 0.6$ горят в кондуктивном режиме, а смеси с $X > 0.6$ в конвективном.

3. Определены скорость горения вещества внутри гранул и время передачи горения от гранулы к грануле для смесей с $X \leq 0.6$. Количественно определена мера тормозящего влияния ПГ на порошковых смесях.

4. Исследования на системе Ti-C-B не подтвердили гипотезу о торможении скорости горения вследствие конкуренции между реакциями, показав при этом сильное влияние ПГ на скорость горения.

5. Впервые обнаружено, что снижение содержания примесного газа в системе за счет грануляции без ПВБ может приводить к значительному увеличению скорости горения гранулированных составов с $X = 0.9$ и 1, горящих по конвективному механизму.

6. Впервые определена скорость горения гранулированных смесей (с и без добавки ПВБ) с $X \geq 0.6$ при встречной фильтрации примесного газа, что позволило установить причину увеличения скорости горения гранулированных составов с $X = 0.9$ и 1, полученных без ПВБ.

7. Совокупность имеющихся экспериментальных данных и проведенные расчеты показали, что критическим условиям перехода горения в конвективный режим отвечает состав $X = 0.6$. Показано, что основной причиной реализации конвективного режима горения является именно примесный газ, основная масса которого приходится на водород.

8. Значения коэффициентов межфазового теплообмена, определенные предложенным методом, значительно превышают оценки по формулам для теплообмена газа в зернистой среде. По мнению авторов, основной причиной

расхождения между расчетными и экспериментальными значениями коэффициентов теплообмена газового потока с гранулами является химически активная среда исследуемых составов.

ГЛАВА 5. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ $Zr+0.5C$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АРГОНА

Глава 5 посвящена исследованию макрокинетических закономерностей горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в спутном потоке аргона [127,128].

Производство ультравысокотемпературной керамики представляет собой динамично развивающийся сегмент современной промышленности с широким спектром применений в аэрокосмической, оборонной, энергетической и машиностроительной отраслях. Одним из перспективных материалов является карбонитрид циркония $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ и покрытия на его основе, которые обладают уникальным сочетанием свойств: высокой температурой плавления, твердостью, пластичностью, коррозионной стойкостью, износостойкостью и электропроводностью, а также низким сечением захвата нейтронов и высокой радиационной стойкостью [129–134].

Для понимания механизмов синтеза карбонитрида циркония методом СВС в проточном реакторе необходимо разделить влияние химического взаимодействия циркония с азотом и эффектов, обусловленных тепломассопереносом газовым потоком. Влияние тепломассопереноса на условия синтеза карбонитрида циркония можно установить путем исследования закономерностей горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в спутном потоке инертного газа, например, аргона.

Исследования проводились в соответствии с поставленными задачами:

1. Установить зависимость скорости горения гранулированных смесей $Zr+0.5C$ в спутном потоке аргона и проанализировать полученные экспериментальные данные с использованием теории фильтрационного горения и конвективной модели распространения фронта горения.

2. 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.

5.1 Горение гранулированной смесей $Zr+0.5C$ в спутном потоке аргона

На рисунке 28 представлена зависимость скорости горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ от объемного расхода аргона Q . При расходах аргона свыше 300 л/ч наблюдается существенное увеличение скорости горения. В исследуемом диапазоне расходов $0 \div 1650$ л/ч скорость горения увеличивается более чем в два раза – с 22 до 47 мм/с.

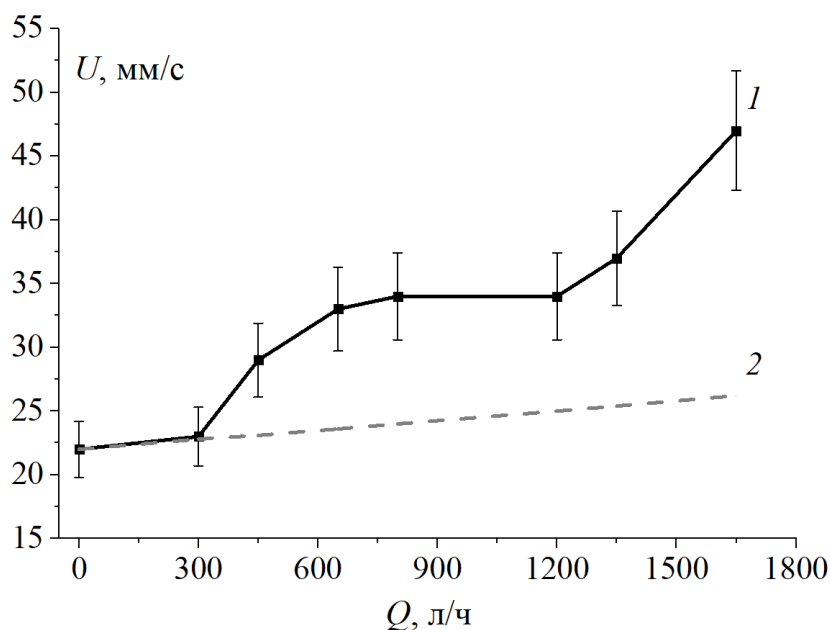


Рисунок 28 – Скорость горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в потоке аргона: 1 – эксперимент, 2 – расчеты по ТФГ

Для анализа процесса горения гранулированных смесей применяются две модели: кондуктивная и конвективная [91]. Проверим, какая из этих моделей позволит объяснить экспериментальную зависимость скорости горения системы $Zr+0.5C$ от расхода аргона (рисунок 28 линия 1). Однако, прежде чем приступить к анализу экспериментальных данных в рамках указанных моделей, важно установить влияние ПГ на скорость горения.

5.1.1 Определение влияния примесных газов на скорость горения

Для оценки влияния ПГ на скорость горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ проводились эксперименты по горению без внешнего потока газа. Исследование выполнялось в двух режимах: при спутной фильтрации

примесного газа и при его отводе через боковую поверхность образца (рисунок 14). Установлено, что скорость горения в обоих случаях оставалась одинаковой $U_0 = U = 22$ мм/с, независимо от условий фильтрации газа. Таким образом, конвективный теплоперенос за счет потока примесного газа не оказывает заметного влияния на скорость горения гранулированной шихты $Zr+0.5C$, и его влиянием можно пренебречь при дальнейшем анализе экспериментальных данных.

5.1.2 Анализ экспериментальных данных в рамках теории фильтрационного горения

Известно [90,91], что механизм горения гранулированных смесей существенно различается на уровне образца и отдельной гранулы. В масштабе образца гранулы можно рассматривать как физически выделенные реакционные ячейки, внутри которых процесс горения аналогичен горению порошковых смесей. В масштабе отдельной гранулы горение реакционной смеси является конвективным за счет течения расплава наиболее легкоплавкого компонента внутри гранулы, при этом влияние ПГ нивелируется [56]. Как и в главе 4, под кондуктивным режимом горения понимается режим, при котором воспламенение непрореагировавших гранул происходит только после полного сгорания предыдущих гранул посредством кондуктивной теплопередачи. Согласно ТФГ, рост скорости горения при наличии спутного потока инертного газа может быть обусловлен переносом тепла от продуктов реакции в зону горения.

В работе [135], посвященной исследованию горения гранулированных смесей $Ti+xC$ в потоке аргона, наблюдавшееся увеличение скорости горения было описано в рамках ТФГ. Проверим применимость данного подхода для объяснения экспериментальных данных по горению смеси $Zr+0.5C$ в спутном потоке аргона. Согласно ТФГ, зависимость скорости горения U_f от расхода газа описывается следующим соотношением [135]:

$$U_f = U_0 + c_g G_g / c_s \rho_s \quad (5.1)$$

где U_0 – скорость горения в отсутствие потока газа ($U_0 = 22$ мм/с), 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), $\rho_s = 1.6 \times 10^3$ кг/м³ (н.у.); удельная теплоемкость смеси Zr+0.5C вычислена по удельной теплоемкости составляющих компонентов $c(C) = 720$ Дж/(кг·К) [113], $C(Zr) = 274$ Дж/(кг·К) [136]; $c_s = 317$ Дж/(кг·К); значения G_g определяются через измеренный объемный расход аргона Q :

$$G_g = Q \rho_g / S \quad (5.2)$$

где $\rho_g = 1.78$ кг/м³ – плотность аргона (н.у.), $S = 2$ см² – площадь сечения кварцевой трубки. Результаты расчетов U_f по формуле (5.1) (верхняя оценка) представлены на рисунке 28 линия 2. Видно, что ТФГ не позволяет описать наблюдаемое увеличение скорости горения при $Q > 300$ л/ч.

Проведем анализ экспериментальных данных в области $Q > 300$ л/ч используя подход, основанный на конвективной модели горения.

5.1.3 Анализ экспериментальных данных в рамках модели конвективного горения

Конвективный режим горения гранулированных смесей характеризуется более высокой видимой скоростью распространения фронта горения по сравнению с кондуктивным. В этом режиме воспламенение гранул осуществляется за счет конвективного переноса тепла потоком горячего газа вдоль их поверхности [91,97,106]. Поток нагретого газа обеспечивает последовательное воспламенение гранул с поверхности.

Проверим возможность реализации конвективного режима горения в исследуемых смесях. Необходимым условием для этого является выполнение неравенства [13]:

$$D/U \ll t_h(D) \quad (5.3)$$

где D/U – время прохождения волны воспламенения по поверхности гранулы при скорости фронта U , а $t_h(D)$ – время тепловой релаксации гранулы:

$$t_h(D) = D^2 / 4a_c \quad (5.4)$$

где a_c – коэффициент температуропроводности вещества гранул. Расчет времени тепловой релаксации по (5.4) для $D_{1.1}$ при $a_c = 10^{-6}$ м²/с [110] дает значение $t_h = 0.3$ с. Согласно экспериментальным данным, время прохождения волны воспламенения по поверхности гранулы составляет $t = 0.04$ с при $Q = 450$ л/ч, $t = 0.03$ с при $Q = 1200$ л/ч и $t = 0.02$ с при $Q = 1200$ л/ч. Таким образом, при $Q > 300$ л/ч условие (5.3) выполняется, что указывает на возможность реализации конвективного режима. Критическим условием перехода горения в конвективный режим является превышение конвективной скорости U_{conv} над скоростью, рассчитанной по ТФГ U_f , при одинаковом расходе газа.

Тепловой баланс в стационарной волне конвективного горения можно описать уравнением, связывающим U_{conv} и удельный расход газа G_g [91]:

$$(T_g - T_{ig})G_g c_g = (T_{ig} - T_0)U_{conv}\rho_s c_s 6H_0 / D \quad (5.5)$$

где T_g – температура горячего газа, T_0 – начальная температура гранулированной смеси, T_{ig} – температура воспламенения, H_0 – глубина слоя, который необходимо довести до температуры воспламенения потоком горячего газа, $6H_0/D$ – доля прогретого объема сферической гранулы размером D . Значение H_0 находим из выражения:

$$H_0 = a_c / U_{in} \quad (5.6)$$

где U_{in} – скорость горения вещества внутри гранулы. После подстановки выражений для G_g и H_0 из (5.2) и (5.6) в (5.5), получаем:

$$(T_g - T_{ig})Q \frac{c_g \rho_g}{S} = (T_{ig} - T_0)U_{conv}\rho_s c_s \frac{6a_c}{U_{in} D}$$

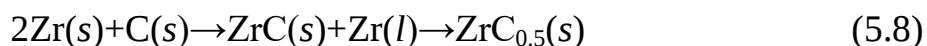
Тогда выражение для U_{conv} имеет вид:

$$U_{conv} = Q \cdot \frac{T_g - T_{ig}}{T_{ig} - T_0} \cdot \frac{c_g \rho_g}{\rho_s c_s} \cdot \frac{U_{in} D}{6a_c S}. \quad (5.7)$$

При расчете U_{conv} по (5.7) использовались следующие значения параметров: $T_g = 2400$ К (адиабатическая температура горения смеси), $T_0 = 300$ К. За T_{ig} принимали температуру плавления циркония [113]: $T_{ig} = 2125$ К. Значения остальных параметров (c_g , c_s , ρ_s , S) соответствуют использованным ранее в (5.1) и (5.2).

Определение U_{in} выполнялось аналогично методике, описанной в главах 3 и 4. Для расчета проводились дополнительные эксперименты по горению смеси $Zr+0.5C$ без внешнего потока газа для гранул $D_{0.6}$ и $D_{1.7}$. Эксперименты показали, что скорость горения U_0 не зависит от размера гранул и составляет 22 мм/с, аналогично результатам для $D_{1.1}$. Считая, что полное время сгорания гранулы D/U складывается из времени сгорания вещества гранулы D/U_{in} и времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} , была составлена система уравнений с двумя неизвестными. Из уравнения (4.5) следует, что равенство скоростей горения для гранул разного размера возможно только при условии равенства нулю второго члена в круглых скобках, т.е. при $t_{ig} \approx 0$ с, в таком случае скорость горения вещества гранул $U_{in} = U = 22$ мм/с.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в данной гранулированной смеси реализуется не кондуктивный, а конвективный механизм передачи горения от гранулы к грануле, при котором расплав циркония перетекает из сгоревшей гранулы в несгоревшую, инициируя реакцию. Согласно [45], движущей силой этого процесса служит разность энергии адгезии, которая зависит от теплового эффекта реакции и когезии. По аналогии с системой $Ti+0.5C$ [75], можно предположить, что горение $Zr+0.5C$ сопровождается серией последовательных превращений:



где s и l – это твердое и жидкое агрегатное состояние вещества. В пользу предположения о стадийном характере превращений в волне горения свидетельствует значительная продольная усадка сгоревших образцов, наблюдаемая даже при малых перепадах давления. Этот факт указывает на низкую вязкость продуктов непосредственно после завершения реакции, т.е.

наличия существенного количества жидкого расплава. Образующийся расплав циркония в областях контакта гранул способен перетекать в соседние несгоревшие гранулы, взаимодействовать с углеродом и инициировать дальнейшее распространение фронта горения. В соответствии с [45], движущей силой такого растекания является экзотермическая реакция карбидообразования.

Определив U_{in} экспериментально-расчетным путем по формуле (5.7), была рассчитана скорость U_{conv} . Для максимального расхода аргона $Q = 1650$ л/ч получено значение $U_{conv} = 2.5$ мм/с, что более чем на порядок меньше экспериментально измеренной скорости горения $U = 47$ мм/с. Такое существенное расхождение указывает на невозможность описания наблюдаемых экспериментальных скоростей горения во всем диапазоне расходов газа в рамках данной модели.

Таким образом, экспериментальные данные скоростей горения гранулированных смесей $Zr+0.5C$ в потоке аргона при $Q > 300$ л/ч не удалось описать ни в рамках кондуктивного, ни в рамках конвективного механизмов распространения плоского фронта волны горения в однородном потоке инертного газа.

5.2 Влияние усадки образца на процесс фильтрации газа и структуру волны горения

Анализ внешнего вида продуктов горения показал, что процесс сопровождался усадкой образцов как по длине, так и по диаметру при расходах газа $Q > 300$ л/ч. Продольная усадка составляла 15-35% от исходной длины образцов и прямо коррелировала с величиной расхода аргона. По видеозаписям процесса горения было установлено, что усадка образцов по длине происходила за фронтом горения. Радиальная усадка оставалась практически постоянной во всем диапазоне расходов аргона $300 \leq Q \leq 1650$ л/ч и составляла около 10% от исходного диаметра. На рисунке 29 представлен внешний вид продуктов синтеза из гранулированных смесей при различных Q . Видно, что с

увеличением Q гранулированная засыпка становится более плотной, однако гранулы не спекаются и сохраняют свою структуру.

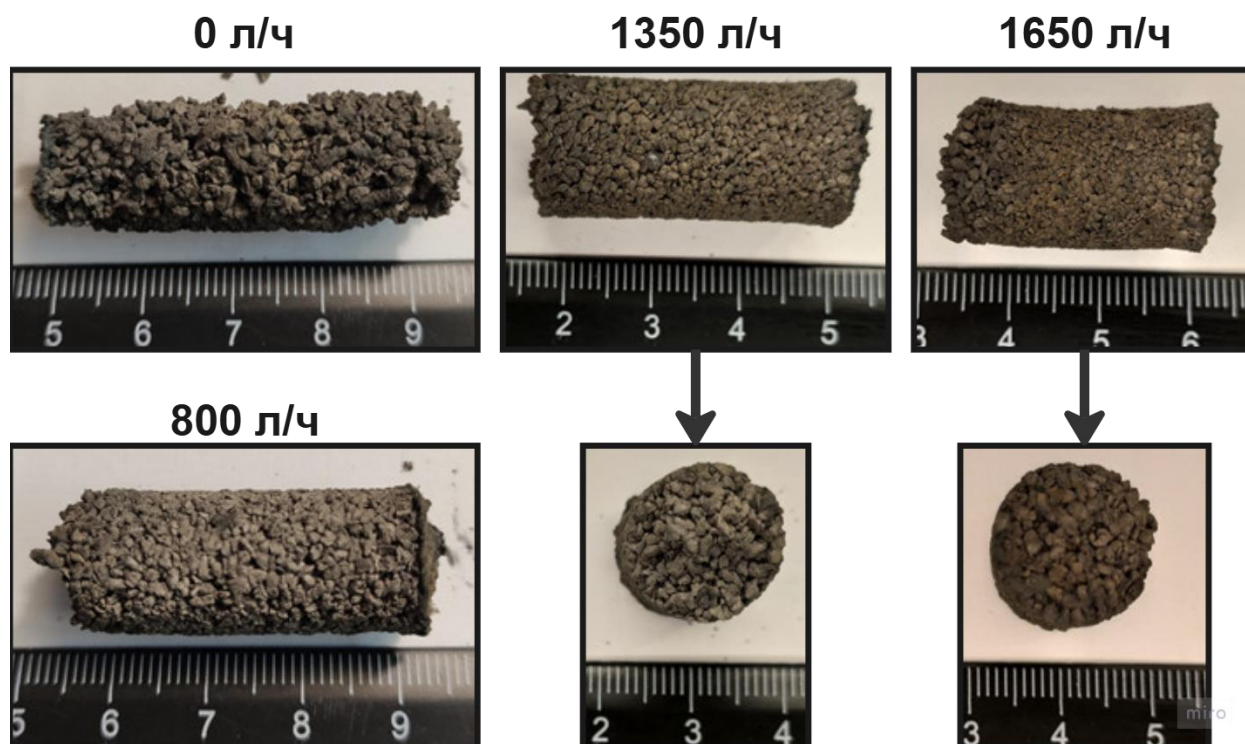


Рисунок 29 – Внешний вид продуктов синтеза $Zr+0.5C$ при различных расходах аргона

5.2.1 Локализация области изменения давления

Если считать, что усадка образцов по диаметру происходит непосредственно в процессе горения, то можно предположить, что основная часть потока аргона фильтруется через зазор, образующийся между горячими продуктами синтеза и стенкой кварцевой трубки (рисунок 30), т.е. в области с минимальным гидравлическим сопротивлением. В этом случае перепад давления на сгоревшей части шихты должен быть незначительным. Для проверки данного предположения были измерены перепады давления аргона на исходных (ΔP) и горящих (ΔP_c) образцах при различных расходах газа.

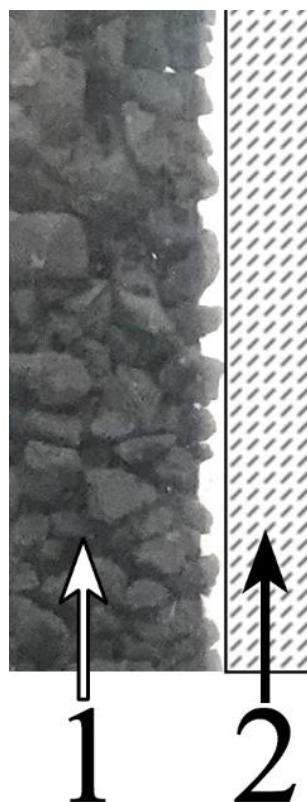


Рисунок 30 – Фотография гранулированной шихты на границе с кварцевой трубкой. 1 – гранулированная шихта $D_{1.1}$; 2 – стенка кварцевой трубки

Методика измерения перепадов давления включала два этапа с учетом наличия подложки из минеральной ваты (7) (рисунок 13), предотвращающей загрязнение датчиков. На первом этапе пустую кварцевую трубку с подложкой (7) помещали в реактор, переключатель (4) устанавливали в положение II (подача аргона), после чего фиксировали давление на входе $P_1 \approx 1.5$ и 2 атм, давления на выходе P_2 и расхода газа. На втором этапе измерение повторяли уже с гранулированной шихтой внутри кварцевой трубки (высота засыпки 43 мм). Перепад давления ΔP определяли, как разность показаний датчиков ($P_1 - P_2$) с шихтой и без нее. Результаты показали, что перепад давления как при наличии гранулированной шихты, так и без нее составил $\Delta P = 0.02$ атм (таблица 9), что меньше погрешности датчиков (0.03 атм). Таким образом показано, что падение давления на исходной шихте крайне мало и в дальнейших расчетах им можно пренебречь.

Таблица 9 – Результаты измерения перепада давлений на исходном гранулированном образце и значения объемного расхода газа

P_1 , атм	Условия	$P_1 - P_2$, атм	ΔP , атм	Q , л/ч
1.48	Без шихты	0.18	0.01	753
	С шихтой	0.19		735
1.95	Без шихты	0.36	0.02	1256
	С шихтой	0.38		1230

Далее было проведено исследование перепада давления на горящих образцах (ΔP_c) при различных расходах газа Q (рисунок 31). Установлено, что перепад давления на горящем образце $\Delta P_c = (P_{c1} - P_{c2}) - (P_1 - P_2)$ (где P_{c1} , P_{c2} – показания датчиков (3) на входе и выходе при горении, а P_1 , P_2 – на исходном образце) возрастает с увеличением Q и достигает значений 0.7-0.8 атм. Учитывая практически полное отсутствие перепада давления на исходной гранулированной шихте ($\Delta P = 0.02$ атм), можно считать, что перепад ΔP_c полностью локализован на сгоревшей и горячей частях шихты. Локализация столь значительного перепада давления приводит к наблюдаемой усадке образцов в процессе синтеза.

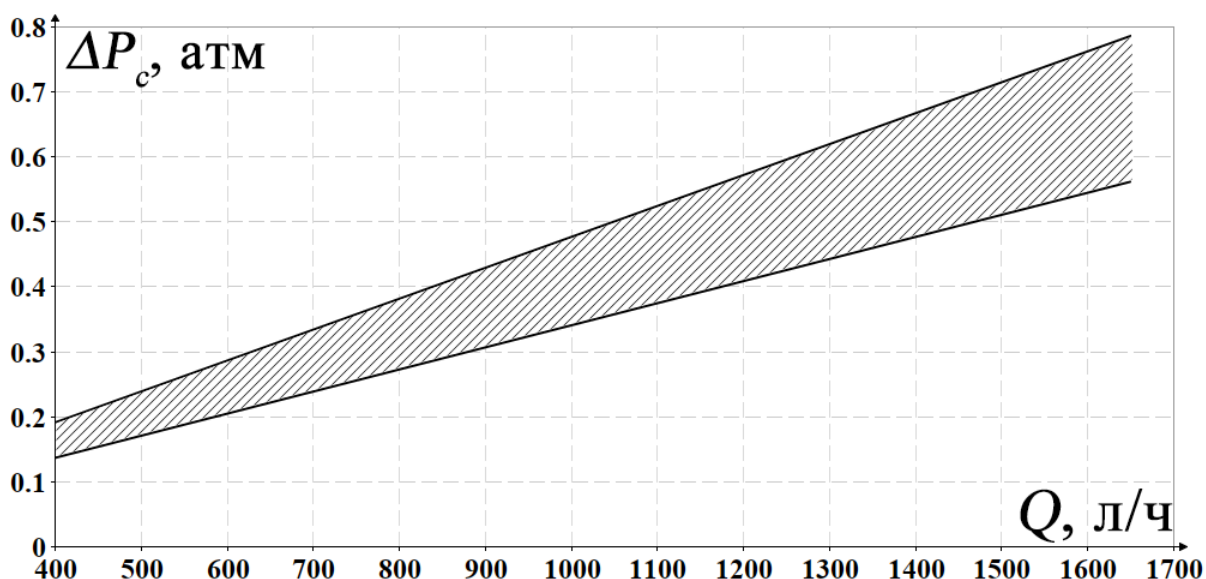


Рисунок 31 – Зависимость диапазона перепада давлений ΔP_c на горящих продуктах синтеза в процессе горения при различных расходах аргона

Если бы зазор между шихтой и стенкой кварцевой трубки формировался непосредственно в процессе горения, то, согласно сделанным предположениям, перепад давления на сгоревшей части шихты должен был быть незначительным. Однако экспериментальные данные демонстрируют явную локализацию ΔP_c именно в области сгоревшей и горящей частях шихты. Это позволяет предположить, что образование зазора происходит после прохождения фронта горения. Следует отметить, что видеосъемка процесса горения позволяет регистрировать только скорость горения поверхностного слоя и не дает информации о временной динамике формирования зазора.

Для проверки влияния зазора на величину перепада давления были проведены дополнительные эксперименты с гранулированной смесью $Zr+0.5C$ во вставке из металлической сетки (см. рисунок 14 г.), создающей зазор порядка 1.5 мм между шихтой и стенкой кварцевой трубки. Эксперименты проводились в спутном потоке при $Q = 1000$ л/ч. В этих условиях скорость горения составляла 22 мм/с (аналогична скорости горения без потока), а перепад давлений ΔP_c достигал 0.25 атм (ср. с данными ΔP таблицы 9). Полученные результаты показывают, что даже при наличии искусственно созданного зазора в системе сохраняется существенный перепад давлений в процессе горения.

Полученные экспериментальные данные можно объяснить исходя из физических основ закономерностей течения жидкости и газа в узких зазорах [137]. Согласно закону Дарси, скорость газового потока v в узком зазоре определяется выражением:

$$v = - \left(h^2 / 12\mu \right) \left(\partial p / \partial x \right) \quad (5.9)$$

где v – скорость потока газа над поверхностью слоя порошка, h – толщина зазора, μ – динамическая вязкость, $(\partial p / \partial x)$ – градиент давления вдоль координаты. Из уравнения (5.9) следует, что при малой толщине зазора возможен значительный перепад давления, что не противоречит полученным экспериментальным данным. Таким образом, образование зазора в процессе

горения не противоречит возникновению существенного перепада давления на сгоревшей части шихты.

5.2.2 Механизм распространения волны горения с учетом неоднородности потока газа

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить следующий механизм распространения волны горения в гранулированных смесях $Zr+0.5C$ при спутном потоке аргона. В граничной зоне между шихтой и стенкой кварцевой трубки изначально созданы более благоприятные условия для течения газа, чем в центре смеси (рисунок 30), т.к. данная область характеризуется наличием небольших пустот и пониженным гидравлическим сопротивлением. После начала горения в сгоревшей части шихты происходит значительный рост сопротивления газовому потоку, обусловленный усадкой конденсированных продуктов. Это способствует перемещению зоны фильтрации основного потока газа в зону меньшего сопротивления, а именно, в область между стенкой кварцевой трубки и гранулированной шихтой. Согласно ТФГ [48], это приводит к повышению температуры и скорости горения гранул в приповерхностном слое и формированию градиента температур от периферии к центру образца. Расплав циркония (формула 5.8) под действием сил поверхностного натяжения вызывает движение (втягивание) гранул в направлении более низких температур [138] (к центру образца), что приводит к образованию зазора между шихтой и стенкой кварцевой трубки, называемого «фингером». Из представленной физической модели (рисунок 32) следует, что вдоль стенки кварцевой трубки распространяется видимый фронт горения, который последовательно инициирует реакцию в соседних слоях гранул и обеспечивает радиальное распространение фронта реакции к центру образца.

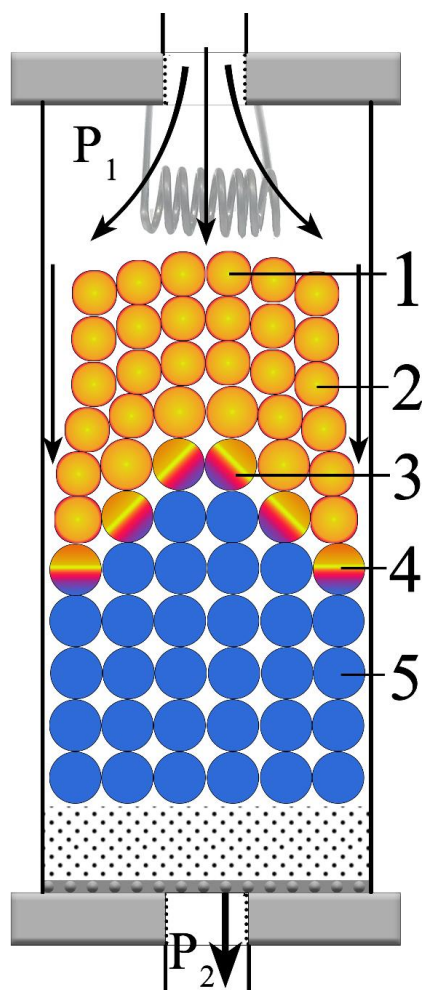


Рисунок 32 – Схематичная модель процесса горения гранулированных смесей в потоке аргона с образованием «фингера»: 1 – сгоревшие гранулы, 2 – сгоревшие гранулы в приповерхностном слое, 3 – горящие гранулы в центре образца, 4 – горящие гранулы в приповерхностном слое, 5 – исходная гранулированная смесь. Стрелками показано направление движения газа в реакторе

Явление образования пальцеобразных структур (fingering instabilities, «фингеры») при спутной фильтрации газового потока вместо плоского фронта подробно исследовалось теоретически и экспериментально в работах [139–141]. В [139] показано, что ключевым условием формирования «фингера» служит увеличение проницаемости продуктов взаимодействия газового окислителя с пористой средой по сравнению с исходным пористым веществом. Расчеты в [140] выявили существенные отличия характеристик фингера, возникающего при потере устойчивости плоского фронта, от предсказанного в [139].

Экспериментальные исследования горения опилок в плоском канале в спутном потоке воздуха [140] показали, что в узких каналах фингер распространяется вдоль стенки, в противном случае «край фингера» может двигаться вдоль осевой линии.

В данной работе впервые удалось зафиксировать образование фингера при горении гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в потоке аргона, которое не анализировалось теоретически и не изучалось экспериментально. Принципиальное отличие от рассмотренных выше исследований [139–141] заключается в том, что в нашей работе использовался инертный газ, а распространение фронта горения обусловлено исключительно реакцией $Zr-C$. Градиент температур от края к центру и соответствующий ему градиент сил поверхностного натяжения обеспечивают неоднородное изменение проницаемости пористой среды в процессе горения.

5.2.3 Расчет скорости и температуры горения с учетом неоднородности потока газа

Примем, что в процессе горения весь поток аргона фильтруется через зазор вдоль стенки кварцевой трубки, тогда по формулам (5.1) и (5.7) можно оценить скорости горения при образовании фингера. В соответствии с результатами эксперимента, зазор составляет 10% от внутреннего диаметра трубки $D_q = 16$ мм, т.е. 0.8 мм (что близко к среднему размеру гранулы 1.1 мм), а площадь сечения образующегося зазора $S_x = 0.382$ см².

При использовании площади зазора S_x вместо полного сечения S в формуле (5.7) для конвективного режима, расчетная скорость при максимальном потоке газа $Q = 1650$ л/ч составляет $U_{conv} = 13.2$ мм/с, что существенно ниже экспериментального значения $U = 47$ мм/с. Для фильтрационного режима горения результаты расчета скорости горения по формулам (5.1 и 5.2) с использованием значения S_x показаны на рисунке 33.

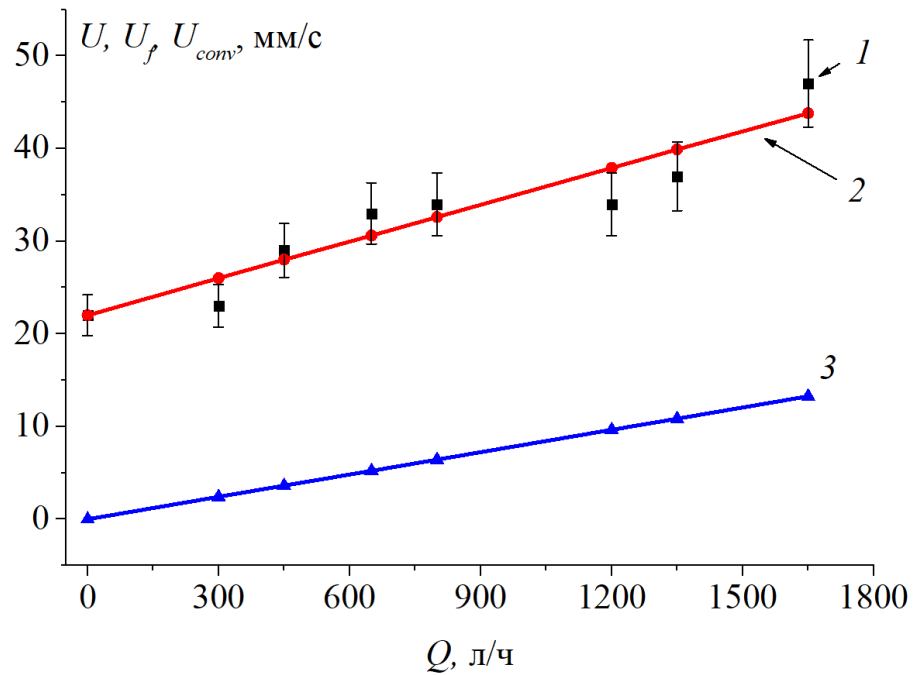


Рисунок 33 – Зависимость скорости горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в потоке аргона от объемного расхода газа: 1 – эксперимент, 2 – расчеты при фильтрации газа через зазор площадью S_x по (1, 2), 3 – по (7)

Таким образом, результаты расчетов в рамках ТФГ (рисунок 33 линия 2) позволяют объяснить экспериментальные данные и установить причину роста скорости горения при увеличении расхода газа.

Согласно ТФГ, повышение удельного расхода инертного газа через пористую среду приводит не только к увеличению скорости горения, но и температуры в зоне реакции T_f . Как показано в [48], температуру T_f можно выразить с помощью уравнения (верхняя оценка):

$$T_f = T_0 + \frac{q}{c_s} \cdot \frac{1}{1 - \frac{1}{U} \cdot \frac{c_g G_g}{c_s \rho_s}} \quad (5.10)$$

где q – тепловой эффект реакции, U – экспериментальная скорость горения, T_0 – температура исходного вещества. Значения остальных параметров те же, что при расчетах по формулам (5.1) и (5.2).

Адиабатическая температура горения смеси $Zr+0.5C$ при $T_0 = 300$ К составляет ~ 2400 К, следовательно, отношение $q/c_s = 2100$ К. В случае, когда весь газовый поток проходит через зазор, при $Q = 800$ л/ч и $U = 34$ мм/с

(рисунок 32), формула (5.10) дает значение $T_f = 3400$ К (оценка сверху), т.е. на 1000 К превышает температуру горения в отсутствие спутного потока газа. Сделанная оценка показывает, что при фильтрации аргона через зазор в поверхностном слое гранул устанавливается более высокая температура по сравнению с центральными слоями. В результате возникает радиальный градиент температур, приводящий к градиенту поверхностного натяжения [138], который и обеспечивает втягивание поверхностного слоя гранул внутрь образца.

Таким образом, проведенные расчёты позволяют непротиворечиво объяснить наблюдаемое увеличение скорости горения при увеличении расхода газа, что подтверждает предложенную физическую модель и механизм распространения фронта реакции.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза (рисунок 34) показал, что фазовый состав остается неизменным при изменении условий эксперимента, таких как расход газа, режимы фильтрации газа и размер гранул.

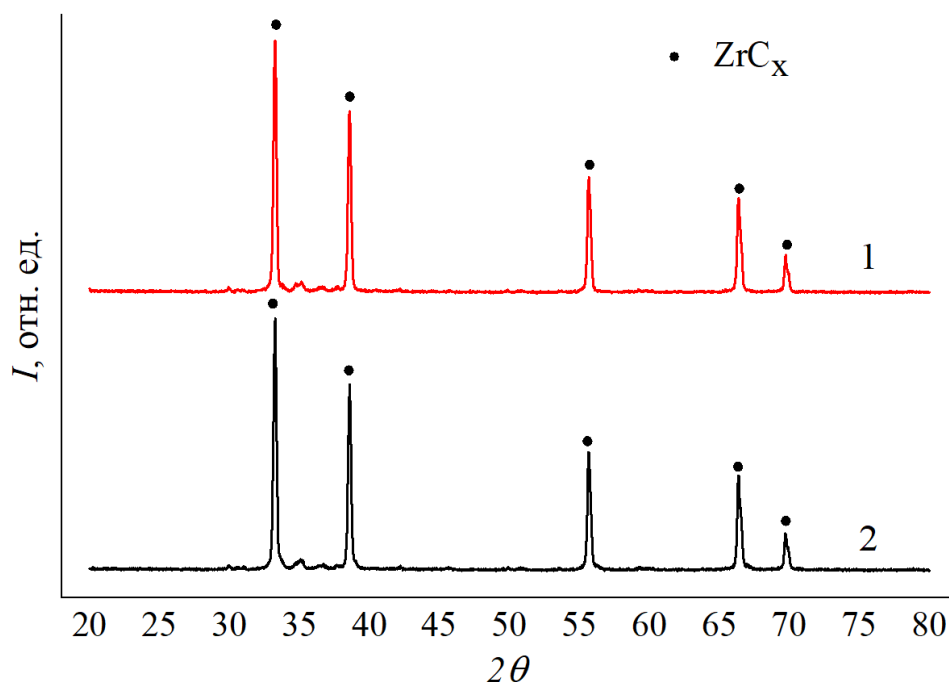


Рисунок 34 – Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированной смеси $Zr+0.5C$: 1 – без потока газа; 2 – в потоке аргона 1000 л/ч

5.3 Выводы по главе 5

1. Определена зависимость скорости горения гранулированной смеси от объемного расхода аргона. Установлено, что ПГ не влияет на скорость горения гранулированной смеси $Zr+0.5C$.

2. Показано, что теория фильтрационного горения и модель конвективного горения для плоского фронта не описывают полученные экспериментальные данные.

3. Экспериментально измерены перепады давления аргона на исходном и горящем образцах. Показано, что в процессе горения перепад давления полностью локализуется в области сгоревшей и горящей частей шихты, даже при наличии зазора между образцом и стенками кварцевой трубки.

4. Экспериментально выявлен новый режим горения гранулированной смеси системы $Zr-0.5C$ в потоке аргона, учитывающий неоднородность проницаемости гранулированной шихты и образование зазора в пристеночной области.

5. Предложена физическая модель распространения волны горения в системе $Zr-0.5C$ в потоке инертного газа. В рамках предложенной физической модели экспериментальные скорости горения описываются теорией фильтрационного горения.

ГЛАВА 6. МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КАРБОНИТРИДОВ ЦИРКОНИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ ШИХТЫ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА

Глава 6 посвящена исследованию макрокинетических закономерностей горения синтеза карбонитридов циркония в режиме горения из гранулированной шихты в спутном потоке азота [142,143].

Использование реактора проточного типа с пористой шихтой насыпной плотности позволяет снизить давление рабочего газа в процессе синтеза нитридов и карбонитридов до 1-2 атм. [73,76,82–84]. Вынужденная фильтрация активного газа через исходную засыпку открывает возможность управления процессом синтеза за счет регулирования расхода газа. Такой подход также обеспечивает эффективный отвод примесных газов из системы и способствует интенсификации процесса азотирования и повышению чистоты конечного продукта. Гранулирование порошковой шихты значительно увеличивает газопроницаемость засыпки, что позволяет обеспечить больший расход газа через образец при небольших перепадах давления. Например, в работе [76] удалось получить карбонитрид титана с высокой степенью азотирования ($\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.44}$) при перепаде давления азота, не превышающем 1 атм. Экспериментальные исследования горения гранулированных смесей показали, что после синтеза гранулы не спекаются и сохраняют исходную форму и размеры, поэтому образец легко разделяется на отдельные гранулы. Это позволяет еще на стадии подготовки исходной смеси регулировать размер получаемых агломератов конечного продукта и значительно облегчает процесс размола продуктов синтеза до порошкообразного состояния.

Большинство исследований процессов горения гранулированных смесей проводилось на Ti-содержащих составах. В данной работе впервые проведено систематическое изучение закономерностей горения гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ в потоке азота.

6.1 Горение гранулированных смесей Zr+0.5C в потоке азота

На рисунке 35 линии 2 представлена экспериментальная зависимость скорости горения U гранулированной смеси Zr+0.5C от объемного расхода азота Q . Установлено, что увеличение расхода азота приводит к росту скорости горения, однако полученная зависимость имеет немонотонный характер. При $Q = 300$ л/ч скорость горения смеси Zr+0.5C изменяется несущественно относительно значения при $Q = 0$ л/ч, при этом продукты синтеза имели желтоватый оттенок, что свидетельствует об образовании нитридной и/или карбонитридной фаз. В диапазоне $300 \leq Q \leq 1700$ л/ч скорость горения возрастает с 23 до 54 мм/с, что, по-видимому, связано со сменой режима горения гранулированной смеси с кондуктивного на конвективный.

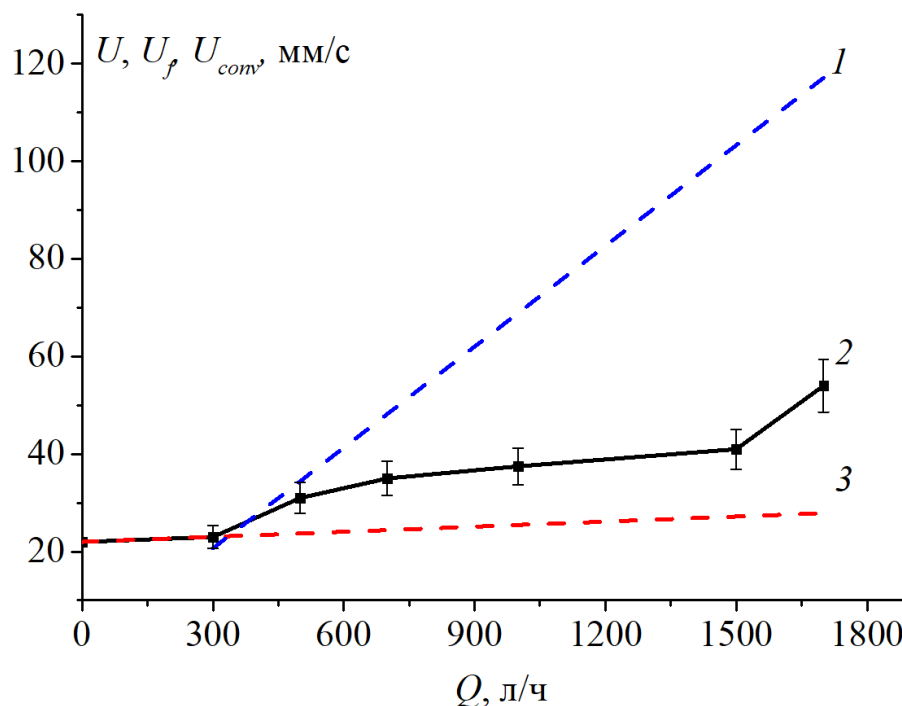


Рисунок 35 – Зависимости скорости горения гранулированной смеси Zr+0.5C от объемного расхода азота; 1 – рассчитанная по конвективной модели, 2 – экспериментальная, 3 – рассчитанная по ТФГ

Проверим предположение о смене режима горения при увеличении расхода азота более 300 л/ч. Для корректного анализа экспериментальных данных необходимо установить влияние ПГ на скорость горения Zr+0.5C в отсутствии внешнего газового потока ($Q = 0$ л/ч), что было сделано в главе 5.

Эксперименты по горению гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в металлической сетке при отводе примесного газа через зазор (см. рисунок 14 г) показали, что скорость горения в сетке U_0 не изменилась относительно U и составляет 22 мм/с.

6.1.1 Анализ экспериментальных данных в рамках теории фильтрационного горения

В однотемпературном приближении ТФГ предполагает полный прогрев гранулированной смеси потоком газа [48]. По ТФГ зависимость скорости горения U_f от расхода газа описывается выражением:

$$U_f = U_0 + c_g G_g / c_s \rho_s = U_0 + c_g \rho_g Q / S c_s \rho_s \quad (6.1)$$

где U_0 – скорость горения в отсутствие потока газа ($U_0 = 22$ мм/с), c_g – теплоемкость азота (1050 Дж/(кг·К)), $G_g = \rho_g Q / S$ – удельный массовый расход газа при объемном расходе Q через сечение кварцевой трубки $S = 2$ см², ρ_g – плотность азота (1.21 кг/м³), c_s – теплоемкость исходной смеси (317 Дж/кг·К), ρ_s – насыпная плотность исходной гранулированной шихты ($1.6 \cdot 10^3$ кг/м³). При расчетах использовали значения параметров из главы 5.

На рисунке 35 линии 3 представлен результат расчета U_f по формуле (5.1). В области $Q > 300$ л/ч экспериментальные значения скорости горения существенно превышают расчетные значения U_f , т.е. в рамках кондуктивного механизма горения гранулированных смесей не удастся описать наблюдаемые в экспериментах скорости горения при $Q > 300$ л/ч. Далее проверим, возможна ли реализации конвективного режима горения смеси $Zr+0.5C$ в потоке азота.

6.1.2 Анализ экспериментальных данных в рамках модели конвективного горения

Необходимым условием для реализации конвективного режима является [91]:

$$D/U \ll t_h(D) \quad (6.2)$$

где D/U – время прохождения волны воспламенения по поверхности гранулы при экспериментальной скорости горения U . Напомним, что в конвективном режиме горения видимый фронт горения является фронтом воспламенения гранулы с поверхности. Время тепловой релаксации гранулы $t_h(D)$ можно оценить, как:

$$t_h(D) = D^2 / 4a_c \quad (6.3)$$

где a_c – коэффициент температуропроводности вещества гранул. Расчет времени тепловой релаксации по формуле (6.3) для $D_{1,1}$ и $a_c = 10^{-6}$ м²/с [110], дает значение $t_h = 0.3$ с, при этом экспериментальное время прохождения волны воспламенения по поверхности гранулы D/U составляет: 0.05 с при $Q = 300$ л/ч, 0.03 с при $Q = 1000$ л/ч, 0.02 с при $Q = 1700$ л/ч. Полученные результаты показывают, что для всех Q выполняется условие (6.2).

В конвективной модели стационарного горения гранулированной смеси имеет место следующее уравнение теплового баланса, связывающее расчетную скорость волны горения U_{conv} (волны воспламенения) и удельный расход газа G_g , проходящий через фронт воспламенения [91,97]:

$$(T_g - T_{ig})G_g c_g = (T_{ig} - T_0)U_{conv}\rho_s c_s 6H_0 / D \quad (6.4)$$

где T_g – температура горячего газа, T_0 – начальная температура гранулированной смеси, T_{ig} – температура воспламенения, $G_g = \rho_g Q/S$ – удельный массовый расход газа при объемном расходе Q через сечение кварцевой трубки $S = 2$ см², ρ_g – плотность азота, c_g и c_s – теплоемкость газа и исходной смеси, ρ_s – насыпная плотность исходной гранулированной шихты, H_0 – глубина поверхностного слоя гранулы, который необходимо прогреть до температуры воспламенения потоком горячего газа, $6H_0/D$ – доля прогретого объема сферической гранулы размером D в линейном приближении. В расчетах использовали значения c_g , c_s , ρ_g , ρ_s , которые представлены выше.

Значение H_0 находим из выражения:

$$H_0 = a_c / U_{in} \quad (6.5)$$

где U_{in} – скорость горения вещества внутри гранулы. Скорость горения вещества внутри гранулы для смеси $Zr+0.5C$, определенная в главе 5, составляет 22 мм/с.

После подстановки выражений для G_g и H_0 в (6.4), получаем:

$$U_{conv} = Q \frac{T_g - T_{ig}}{T_{ig} - T_0} \frac{c_g \rho_g}{\rho_s c_s} \frac{U_{in} D}{6 a_c S} \quad (6.6)$$

Для расчета U_{conv} по формуле (6.6) использовали следующие значения температур: $T_g = 3800$ К (адиабатическая температура горения $Zr+0.5C$ в азоте), $T_0 = 300$ К, $T_{ig} = 1136$ К (температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода циркония [144]). Проведем расчет по формуле (6.6) для случая, когда потребление газа за фронтом воспламенения отсутствует. Результаты расчетов (рисунок 35 линия 1) показывают, что при $Q > 500$ л/ч расчетные значения U_{conv} превышают экспериментально наблюдаемую скорость горения U . Это означает, что переход в конвективный режим возможен даже при значительно меньших расходах газа. Согласно показаниям датчика расхода газа на выходе, после инициирования горения объемный расход газа на выходе из установки снижается в 5–10 раз, что указывает на интенсивное поглощение азота во фронте реакции и за фронтом горения.

При спутной фильтрации газа через образец азот поглощается не только во фронте горения, но и в зоне догорания [7], что уменьшает количество газа, поступающего в зону распространения. Можно предположить, что физическая модель горения смеси $Zr+0.5C$ в потоке азота (при $Q \geq 500$ л/ч) аналогична модели для системы $Ti+0.5C$ [74]. Фильтрующийся через сгоревший слой гранул азот, частично поглощаясь, нагревается до температуры, достаточной для воспламенения поверхности непрореагировавших гранул. Активное взаимодействие циркония с азотом начинается при температуре фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ ($T_{ig} = 1136$ К), сопровождается локальным разогревом поверхности гранулы до температуры плавления циркония ($T = 2133$ К) и образованием поверхностного слоя ZrN_x . Одновременно с этим расплавленный цирконий начинает взаимодействовать с углеродом в самораспространяющемся

режиме с образованием нестехиометрического ZrC_x . Распространяющийся внутрь гранулы фронт карбидизации сопровождается интенсивным газовыделением, препятствующим проникновению азота внутрь гранулы. Источниками примесных газов являются цирконий, сажа и продукты разложения ПВБ [91]. После завершения реакции карбидизации примесное газовыделение прекращается, и азот начинает проникать внутрь гранулы, реагируя с промежуточными фазами с образованием ZrC_xN_y . Таким образом, согласно предложенной модели, на поверхности гранул преимущественно формируется нитрид циркония, тогда как во внутренних слоях образуется набор карбонитридных фаз, содержание азота в которых снижается от периферии к центру.

Используя формулу (6.6), можно решить обратную задачу: определить поток азота Q_{theor} , фильтрующийся через фронт воспламенения и способный обеспечить экспериментальную скорость горения в конвективном режиме. Выразив объемный расход Q и подставив вместо U_{conv} экспериментальную скорость горения U , получим:

$$Q_{theor} = U \cdot \frac{T_{ig} - T_0}{T_g - T_{ig}} \cdot \frac{\rho_s c_s}{c_g \rho_g} \cdot \frac{6a_c S}{U_{in} D} \quad (6.7)$$

Результаты расчета Q_{theor} представлены в таблице 9. В области возможной реализации конвективного механизма горения (при $Q > 500$ л/ч) экспериментальная скорость может достигаться при существенно меньших расходах газа. Разность $Q - Q_{theor}$ характеризует количество азота, поглощаемое за фронтом горения (таблица 10). Видно, что эта разность возрастает с увеличением расхода газа в интервале $500 < Q < 1500$ л/ч и выходит на плато при $Q > 1500$ л/ч. Для объяснения данной зависимости необходимо подробно рассмотреть процессы, проходящие за фронтом воспламенения. Как отмечалось ранее, азотирование внутренних слоев гранул начинается только после завершения реакции циркония с сажей, поскольку этот процесс сопровождается интенсивным газовыделением. После окончания реакции карбидизации давление газа в порах гранулы сравнивается с давлением азота в потоке, что

должно ограничивать проникновение азота внутрь гранулы, обеспечивая только медленный диффузионный механизм. Однако данные таблицы 9 показывают, что одного лишь диффузионного механизма недостаточно для обеспечения такого потребления азота [145]. Можно предположить механизм быстрого (фильтрационного) попадания азота внутрь гранулы, который аналогичен действию струйного насоса [137]. Поток газа, движущийся вдоль поверхности гранулы, создает разрежение и способствует активному всасыванию газа в поры. Этот процесс начинается после завершения реакции карбидизации, когда прекращается интенсивное газовыделение. Временной интервал t между моментом прохождения фронта воспламенения некоторой точки образца и началом процесса азотирования, в соответствии с уравнениями гидродинамики [137], определяется скоростью потока азота и, следовательно, его величиной. Расстояние до зоны азотирования можно выразить как $L=Ut$. При малых расходах ($Q = 500$ л/ч) величина L значительна, поэтому поглощение азота за фронтом минимально. (см. таблицы 10). В интервале $500 < Q < 1500$ л/ч увеличение расхода снижает L и способствует росту $Q-Q_{theor}$, что согласуется с данными о производительности газоструйных насосов. При $Q \geq 1500$ л/ч разрежение внутри гранулы достигается практически мгновенно после завершения реакции карбидизации, поэтому дальнейшее увеличение расхода азота не влияет на величину $Q-Q_{theor}$.

Таблица 10 – 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

6.1.3 Продукты синтеза при горении порошковой и гранулированной смеси $Zr+0.5C$ в потоке азота

При горении образцов в потоке азота наблюдалась усадка в продольном направлении, величина которой составляла $14 \div 26\%$ от исходной длины образца в диапазоне $700 \leq Q \leq 1700$ л/ч. Анализ видеозаписей показал, что усадка происходит за фронтом горения (в зоне догорания). Усадка образцов в поперечном направлении практически отсутствовала.

На фотографиях продуктов горения гранулированных смесей (рисунок 36) видно, что гранулы сохраняют исходную структуру. Как отмечалось выше, гранулы не спекаются и имеют четко выраженные границы. Визуально продукты горения при разных расходах газа имеют схожий внешний вид. Все образцы достаточно хрупкие, легко подвергаются механическому измельчению.



Рисунок 36 – Внешний вид продуктов синтеза $Zr+0.5C$ в потоке азота: 1 – 700 л/ч, 2 – 1000 л/ч, 3 – 1500 л/ч, 4 – 1700 л/ч (а); излом образца $Zr+0.5C$ при $Q = 1000$ л/ч (б)

Для сравнительного анализа влияния грануляции на фазовый и химический состав продуктов синтеза были проведены эксперименты с использованием порошковой смеси $Zr+0.5C$ в потоке азота. В отличие от гранулированных образцов, порошковая смесь характеризуется на порядки

более низкой газопроницаемостью. При использовании лабораторного реактора достижение расходов газа, сопоставимых с гранулированными образцами (700 – 1700 л/ч), потребовало бы создания перепада давления более 4 атм, что превышает технические возможности установки. Поэтому эксперименты по горению порошковых смесей проводили при перепаде давления 1 атм, соответствующем расходу газа около 150 л/ч.

Дифрактограммы продуктов горения гранулированных и порошковой смесей $Zr+0.5C$ при различных расходах азота представлены на рисунок 37. Для качественной оценки динамики смещения и изменения формы пиков, отражающих изменение фазового состава продуктов, отдельно представлен участок дифрактограммы в увеличенном масштабе для рефлекса (311) с линиями фаз $ZrC_{0.6}$ (PDF2 #065-9886), $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ (PDF2 #065-8779) и ZrN (PDF2 #035-0753). В случае горения гранулированной смеси без потока газа положение рефлекса (311) соответствует фазе $ZrC_{0.6}$, что близко к заложенному составу смеси $Zr+0.5C$. Дифрактограммы продуктов, полученные в потоке азота (для порошковой смеси 150 л/ч и гранулированной смеси 500 л/ч), характеризуются широкими расщепленными рефлексами. Максимум рефлекса (311) в обоих случаях смещается вправо относительно положения рефлекса фазы $ZrC_{0.6}$. Рефлексы несимметричны, причем угловое положение правой части рефлекса (311) близко к угловому положению линии фазы $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ (PDF2 #065-8779). Таким образом, дифрактограммы указывают на формирование в продуктах смеси карбонитридных фаз различного состава.

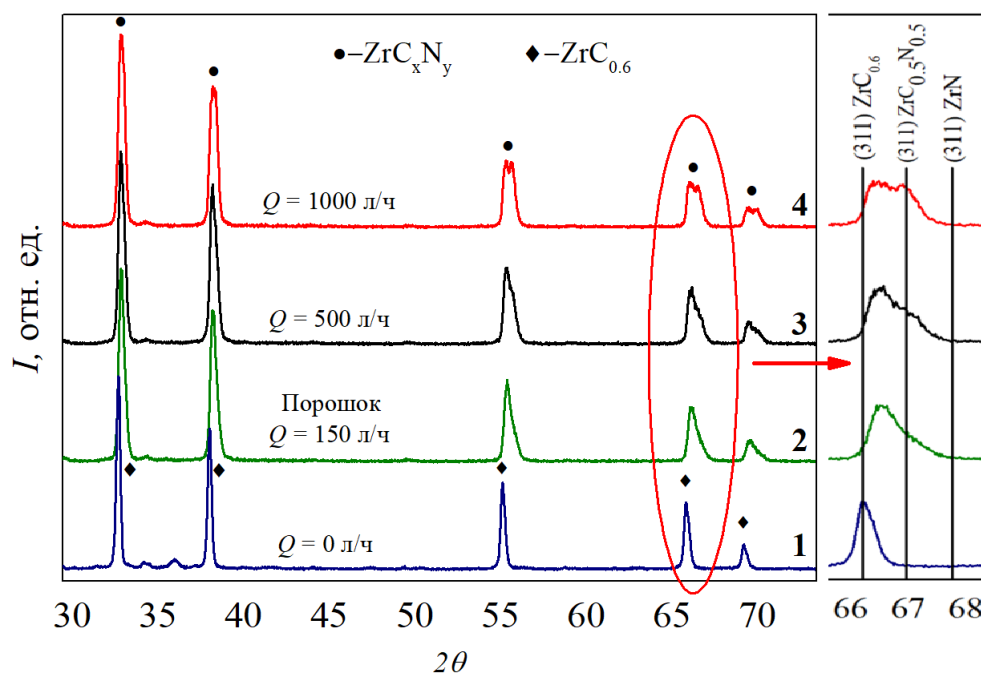


Рисунок 37 – Дифрактограммы продуктов синтеза смеси $Zr+0.5C$ гранулированной (1, 3, 4) и порошковой (2) шихты при различном расходе азота. Вертикальные линии соответствуют рефлексу (311) фаз $ZrC_{0.6}$, $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ и ZrN (PDF-2)

Химический анализ продуктов синтеза показал, что степень азотирования в гранулированных смесях при расходе 500 л/ч и 1000 л/ч составила 4.3 мас.% и 4.5 мас.% соответственно, тогда как в порошковой смеси этот показатель ниже – 3.9 мас.%. Все полученные образцы существенно отличаются по содержанию азота в целевом продукте $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ (~ 6.72 мас.%). Существует несколько возможных причин низкой степени азотирования при использовании гранулированной смеси. Во-первых, примесное газовыделение, сопровождающее процесс горения и препятствующее проникновению азота внутрь гранулы. Во-вторых, относительно низкая проницаемость гранул ограничивает фильтрацию азота внутрь.

Повысить степень азотирования продуктов синтеза можно несколькими способами. Во-первых, разбавить исходную смесь конечным продуктом. Идея разбавления смеси продуктом реакции заключается в создании условий, при которых самораспространяющийся фронтальный режим за счет реакции карбидизации станет невозможен. В таком случае процесс карбидизации будет

происходить одновременно с реакцией азотирования, что позволит увеличить содержание азота в конечном продукте. Во-вторых, использовать в качестве исходных компонентов смеси цирконий и карбид циркония различной стехиометрии. В этом случае азотирование циркония является единственной экзотермической реакцией, а формирование карбонитрида происходит уже после прохождения фронта азотирования по следующей схеме:



6.2 Горение гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}+x\text{ZrCN}$ в потоке азота

Согласно ККМГ, распространение волны карбидизации обеспечивается за счет растекания расплава наиболее легкоплавкого компонента [56,121]. Это означает, что автоволновой режим горения невозможен при температурах ниже температуры плавления циркония (2133 К). Исходя из данного положения, степень разбавления исходной смеси подбирали на основании термодинамических расчетов таким образом, чтобы максимальная температура горения разбавленной смеси (без учета реакции азотирования) находилась вблизи 2133 К. Исходная смесь $\text{Zr}+0.5\text{C}$ имеет адиабатическую температуру горения 2390 К. В качестве разбавителя использовали карбонитрид циркония (далее – ZrCN), полученный при горении смеси $\text{Zr}+0.5\text{C}$ в потоке азота при $Q = 1000$ л/ч, который по данным химического анализа содержит 4.5 мас.%. Согласно термодинамическим расчетам: для смеси 80%($\text{Zr}+0.5\text{C}$)+20% ZrCN температура горения без потока азота составляет 2060 К, а для смеси 70%($\text{Zr}+0.5\text{C}$)+30% ZrCN – 1850 К.

Зависимости скорости горения разбавленных гранулированных смесей $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$, где $x = 20$ и 30 мас.% от расхода азота представлены на рисунке 38. Скорость горения разбавленных смесей (обозначена как U_{20} и U_{30} для $x = 20$ и 30 мас.%) оказалась ниже, чем у неразбавленных образцов (рисунок 35), при этом практически не зависела от степени разбавления.

Увеличение потока азота сопровождалось ростом скорости горения, что указывает на возможность реализации конвективного режима и для разбавленных смесей. Усадка образцов с $x = 20$ мас.% не превышала 10% от исходной длины гранулированной засыпки, тогда как при $x = 30$ мас.% усадка отсутствовала.

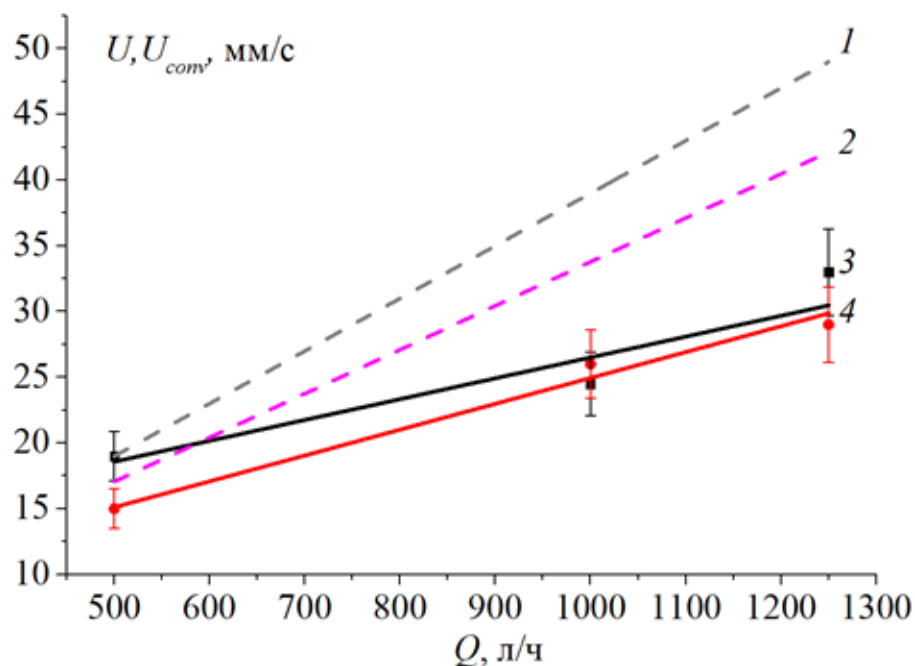


Рисунок 38 – Зависимость расчетных (1, 2) и экспериментальных (3, 4,) скоростей горения от расхода азота: 1 и 3 – 20 мас.% ZrCN; 2 и 4 – 30 мас.% ZrCN

Для оценки влияния спутного потока азота на скорость горения разбавленных смесей были сделаны дополнительные эксперименты в потоке аргона. При $Q = 1000$ л/ч установлено, что скорость горения смеси с $x = 20$ мас.% в потоке аргона составляла 10 мм/с, тогда как в потоке азота – 24.5 мм/с. Смесь с $x = 30$ мас.% в потоке аргона не инициировалась. Эти результаты однозначно свидетельствуют о ведущей роли химического взаимодействия циркония с азотом в механизме распространения волны горения для разбавленных систем. Можно предположить, что в разбавленных смесях, из-за меньшей скорости горения, глубина поверхностного слоя, в котором одновременно протекают экзотермические реакции азотирования и карбидизации, оказывается существенно больше, чем у неразбавленных смесей.

Выделяющееся при азотировании тепло обеспечивает протекание реакции карбидизации во внутренних слоях гранулы в самоподдерживающемся режиме. Такой механизм, при котором тепло от одной химической реакции является условием протекания другой реакции, в литературе известен как термически-сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [7]. Механизм термического сопряжения реакций может обеспечить условия для послойного протекания химических превращений в низкокалорийных системах, неспособных к самостоятельному распространению фронта реакции [146].

6.2.1 Анализ экспериментальных данных разбавленных смесей в рамках конвективной модели горения

Проведем качественный анализ возможности реализации конвективного режима горения в разбавленных смесях аналогично неразбавленным с использованием уравнения (6.6). Необходимое условие (6.2) выполняется для смесей с $x = 20$ и 30 мас.% во всем исследуемом диапазоне расходов газа. Основная часть параметров в расчете оставалась неизменной, кроме скорости горения вещества гранул U_{in} и температуры T_g . Для оценки U_{in} в разбавленных смесях (U_{in20} и U_{in30}) примем, что U_{in} меняется пропорционально отношениям экспериментальных скоростей горения U/U_{20} и U/U_{30} для смесей $x = 20$ и 30 мас.%, соответственно. Для каждого Q определим отношение и найдем его среднее значение. Разделив $U_{in} = 22$ мм/с для неразбавленной смеси на полученное среднее значение отношений U/U_{20} и U/U_{30} , получим $U_{in20} = 15.5$ мм/с и $U_{in30} = 14.0$ мм/с. Адиабатическая температура горения T_g разбавленных смесей в потоке азота по расчетам снижается до 3300 К и 3200 К для $x = 20$ и 30 мас.% ZrCN, соответственно.

Результаты расчета конвективных скоростей горения U_{conv20} и U_{conv30} по формуле (6.6) представлены на рисунке 38 линии 1 и 2. Как и в случае неразбавленных смесей, расчетные значения превышают экспериментальные скорости при $Q > 500$ л/ч.

Аналогично неразбавленным смесям была решена обратная задача по формуле (6.7) и определены теоретические расходы газа Q_{theor} , необходимые для обеспечения экспериментальных скоростей U_{20} и U_{30} . Результаты расчетов Q_{theor} , а также разности $Q-Q_{theor}$, приведены в таблице 11. Сравнение данных таблиц 9 и 10 показывает, что значения Q_{theor} выше для разбавленных смесей, чем для неразбавленных. В соответствии с (6.7) этот результат обусловлен уменьшением U_{in20} и U_{in30} , а также снижением температуры нагретого газа.

Таблица 11 – 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

6.2.2 РФА продуктов горения $Zr+0.5C+xZrCN$

На рисунке 39 представлены дифрактограммы продуктов горения гранулированных смесей $(Zr+0.5C)+xZrCN$ при $Q = 500$ и 1000 л/ч, а также неразбавленной смеси $Zr+0.5C$ при $Q = 1000$ л/ч. Для всех разбавленных смесей характерно наличие широких расщепленных рефлексов. При $Q = 500$ л/ч профиль рефлексов близок к профилю неразбавленной смеси. Все рефлексy несимметричны. Анализ показал, что с увеличением степени разбавления и расхода азота положение максимума в правой части рефлекса постепенно смещается в область углов, соответствующих фазе $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ (PDF2 #065-8779). Это указывает на рост степени азотирования при увеличении расхода азота. Вместе с тем наличие широких расщепленных рефлексов свидетельствует о формировании в продукте набора карбонитридных фаз различной стехиометрии.

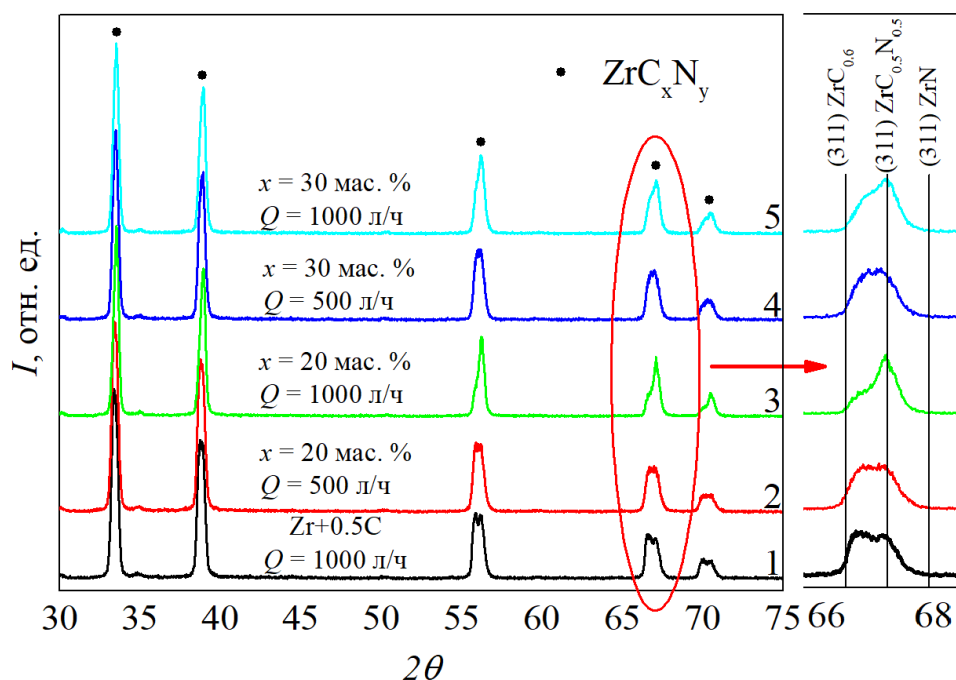


Рисунок 39 – Диффрактограммы продуктов синтеза неразбавленной (1) и разбавленных (2-5) смесей $Zr+0.5C$ при различном расходе азота. Вертикальные линии соответствуют рефлексу (311) фаз $ZrC_{0.6}$, $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ и ZrN

Результаты полнопрофильного анализа методом Ритвельда показали, что все диффрактограммы продуктов горения в потоке азота удовлетворительно описываются ($R_b < 6\%$, $GOF < 1.5$) с использованием трех кубических фаз карбонитрида циркония. Увеличением числа фаз можно улучшить сходимость расчетных и экспериментальных данных, но для поставленной задачи сравнительного анализа влияния расхода азота и степени разбавления $ZrCN$ на состав продуктов оказалось достаточным ограничиться тремя фазами. На рисунке 40 в качестве примера профильного анализа представлен участок диффрактограммы продукта горения смеси $(Zr+0.5C)+20\%ZrCN$ в потоке азота $Q = 1000$ л/с рефлексами (220), (311) и (222).

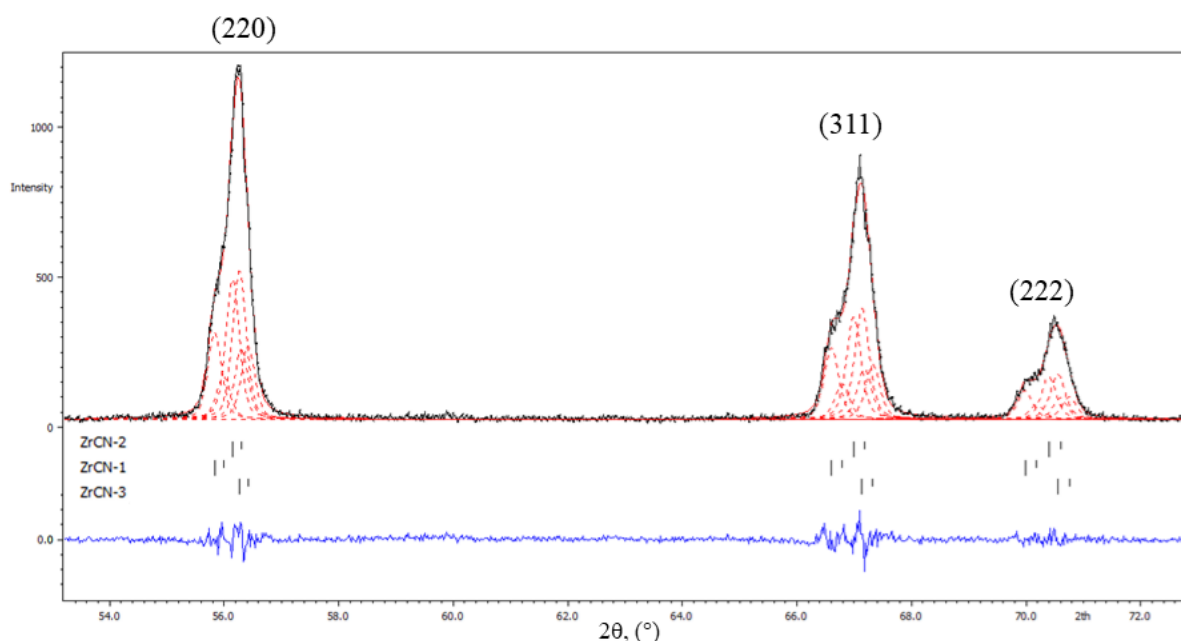


Рисунок 40 – Экспериментальная, расчетная и разностная дифрактограммы продукта горения смеси $(\text{Zr}+0.5\text{C}) + 20\%\text{ZrCN}$ в потоке азота 1000 л/ч, $\text{GOF}=1.09$, $R_p= 5.47$

Фазы карбонитрида циркония в порядке возрастания содержания в них азота обозначены как ZrCN-1, ZrCN-2 и ZrCN-3. В таблице 12 приведены параметры элементарной ячейки этих карбонитридов, полученные при уточнении методом Ле Бейля для каждой смеси при различном расходе азота.

Таблица 12 – Параметры элементарной ячейки карбонитридов в продуктах горения смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ в потоке азота

Состав	$\text{Zr}+0.5\text{C}$		$(\text{Zr}+0.5\text{C})+20\%\text{ZrCN}$		$(\text{Zr}+0.5\text{C})+30\%\text{ZrCN}$	
Q , л/ч	500	1000	500	1000	500	1000
ZrCN-1	4.6549	4.6563	4.6543	4.6527	4.6559	4.6509
ZrCN-2	4.6296	4.6329	4.6317	4.6288	4.6349	4.6305
ZrCN-3	4.6128	4.6179	4.6165	4.6200	4.6189	4.6187

Принимая во внимание полную взаимную растворимость в псевдобинарной системе ZrC-ZrN [147] и близость атомных радиусов С и N, зависимость параметра элементарной ячейки карбонитрида циркония от

состава можно описать правилом Вегарда, предполагающим линейное изменение параметра решетки при замещении углерода азотом. Это позволяет определить стехиометрический состав синтезированных карбонитридов по известным значениям параметров их элементарных ячеек. Известно несколько работ, в которых приводятся данные по зависимости метрики ячейки ZrCN от содержания углерода и азота [133,148,149]. На рисунке 41 приведены зависимости параметра элементарной ячейки ZrCN от стехиометрического состава по данным авторов [133,148,149]. Для определения стехиометрического состава полученных карбонитридов циркония использовали данные Harrison и др. [133]. По экспериментальным точкам методом наименьших квадратов в пакете Origin 8.0 получена линейная зависимость параметра элементарной ячейки ZrCN a от содержания углерода [C].

$$a[\text{\AA}] = 4.5791(12) + 0.1136(23) \cdot [\text{C}] \quad (6.8)$$

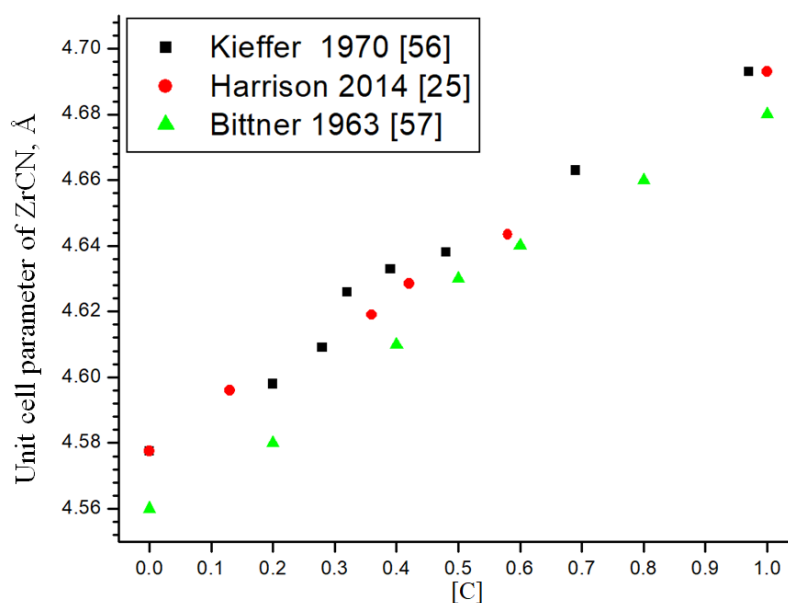


Рисунок 41 – Зависимость параметра элементарной ячейки ZrCN от стехиометрического состава

Для ответа на вопрос, является ли главной причиной изменения скорости горения, фильтрующийся через образец поток азота, был проведен дополнительный эксперимент по горению гранулированной смеси в металлической сетке при $Q = 1000$ л/ч. Оказалось, что при наличии зазора скорость горения также составила 22 мм/с. Из полученных данных следует, что

скорость горения определяется конвективным тепломассопереносом потоком азота, который фильтруется сквозь гранулированную шихту.

По линейной зависимости (6.8) для карбонитридов циркония ZrCN-1, ZrCN-2 и ZrCN-3 был проведен расчет их стехиометрический состав (таблица 13). Далее полученные данные использовались в структурной модели ZrCN для фиксирования заселенности позиций атомов азота и углерода при количественном анализе методом Ритвельда. В результате была получена количественная оценка содержания карбонитридов циркония различной стехиометрии в синтезированных порошках (рисунок 42).

Таблица 13 – Стехиометрический состав карбонитридов циркония, определенный по параметру элементарной ячейки*

Смесь	Zr+0.5C	(Zr+0.5C)+xZrCN
ZrCN - 1	$\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.2}$	$\text{ZrC}_{0.5}\text{N}_{0.23}$
ZrCN - 2	$\text{ZrC}_{0.43}\text{N}_{0.57}$	$\text{ZrC}_{0.43}\text{N}_{0.57}$
ZrCN - 3	$\text{ZrC}_{0.2}\text{N}_{0.8}$	$\text{ZrC}_{0.27}\text{N}_{0.73}$

* Состав фаз усредняли для расходов азота 500 и 1000 л/ч.

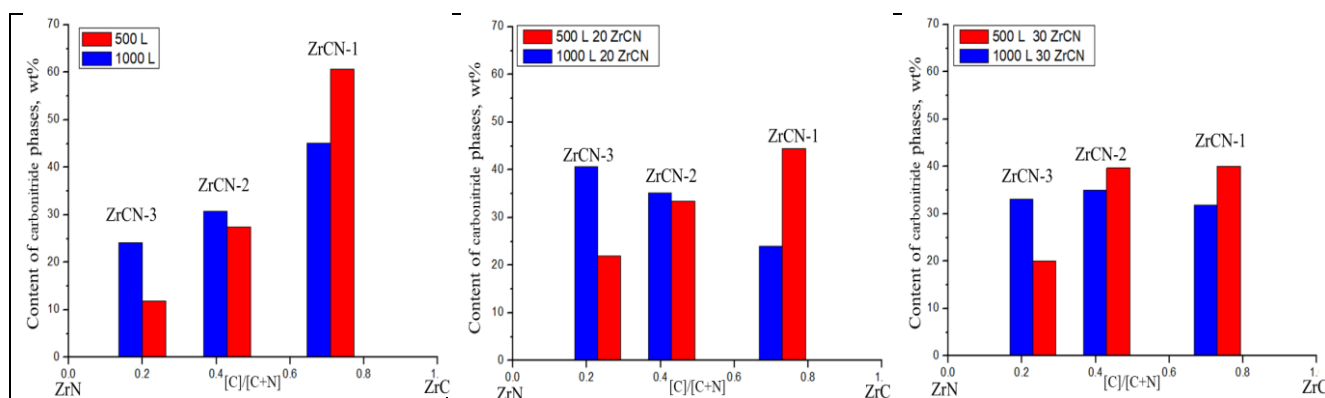


Рисунок 42 – Содержание карбонитридов циркония различной стехиометрии в синтезированных продуктах в зависимости от расхода азота и количества добавки ZrCN

Учитывая весовое содержание карбонитридов циркония и их стехиометрический состав были рассчитаны общее содержание азота и углерода и брутто-формула продуктов синтеза (таблица 14).

Таблица 14 – Содержание азота в продукте горения смесей в зависимости от расхода азота

Состав	Q, л/ч	Брутто-формула	Содержание [N], мас.%
Zr+0.5C	500	$\text{ZrC}_{0.45}\text{N}_{0.38}$	5.1/4.3*
	1000	$\text{ZrC}_{0.41}\text{N}_{0.45}$	6.2/4.5*
(Zr+0.5C)+20%ZrCN	500	$\text{ZrC}_{0.43}\text{N}_{0.45}$	6.1/5.0*
	1000	$\text{ZrC}_{0.38}\text{N}_{0.55}$	7.5/5.1*
(Zr+0.5C)+30%ZrCN	500	$\text{ZrC}_{0.43}\text{N}_{0.46}$	6.3/5.0*
	1000	$\text{ZrC}_{0.4}\text{N}_{0.51}$	6.9/5.0*

* По данным химического анализа

Согласно данным рентгеноструктурного и химического анализов, наиболее высокая степень азотирования получена на составе (Zr+0.5C)+20%ZrCN в потоке азота при $Q = 1000$ л/с. Результаты химического анализа (таблица 14), также отражают тенденцию увеличения степени азотирования с увеличением расхода азота и разбавлением смеси конечным продуктом.

На рисунке 43 показан внешний вид синтезированных в режиме горения карбонитридов из разбавленных гранулированных смесей. Продукты сохраняют макроструктуру исходных смесей, гранулы не изменяют свои размеры и практически не спекаются между собой. Цвет продуктов синтеза характерен для карбонитридов циркония [133]. Учитывая данные РФА и химического анализа, можно сделать вывод, что синтез карбонитрида циркония необходимо проводить с использованием разбавления конечным продуктом при расходе газа $Q = 1000$ л/ч.

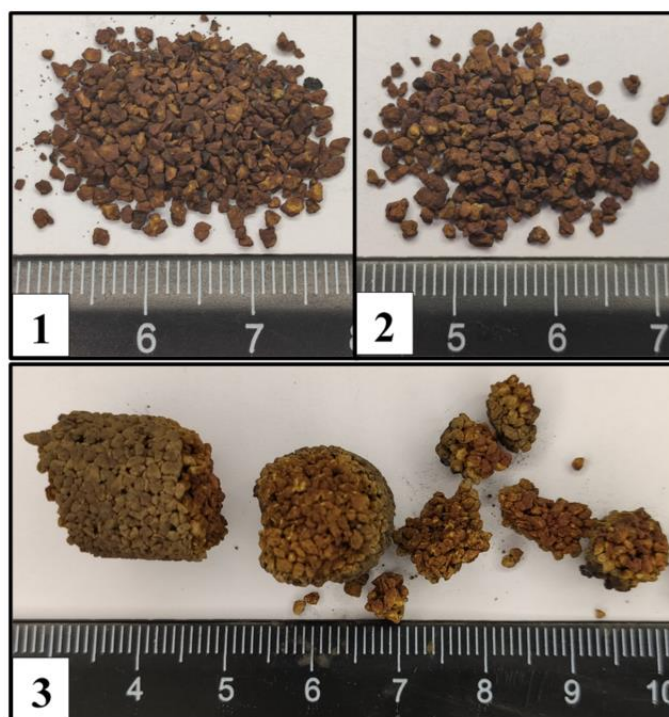


Рисунок 43 – Внешний вид продуктов синтеза из смесей $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ при расходе азота 1000 л/ч. (1) – $x = 20$ мас.%, (2, 3) – $x = 30$ мас.%

6.3 Выводы по главе 6

1. Установлены закономерности горения гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ в потоке азота при расходах до 1700 л/ч. Анализ экспериментальных данных по теории фильтрационного горения и конвективной модели горения позволил установить, что при $Q \leq 300$ л/ч горение осуществляется в кондуктивном режиме, а при $Q > 300$ л/ч реализуется конвективный режим.

2. Экспериментально-расчетным путем доказана возможность реализации конвективного режима горения для разбавленных гранулированных смесей в спутном потоке азота за счет термически-сопряженных реакций. Показано, что конвективный механизм теплопереноса в разбавленных смесях в спутном потоке азота реализуется при расходе азота более 500 л/ч.

3. 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 за фронтом воспламенения.

4. Предложен механизм быстрого (фильтрационного) попадания азота за фронтом горения внутрь гранул, основанный на принципе действия струйного насоса.

5. Установлено, что продуктами синтеза при фильтрационном горении гранулированных смесей $\text{Zr}+0.5\text{C}$ и $(\text{Zr}+0.5\text{C})+x\text{ZrCN}$ в спутном потоке азота с перепадом давления от 1 до 2 атм являются карбонитриды циркония (sp.gr. Fm-3m). Полнопрофильный анализ показал удовлетворительную сходимость экспериментальных и расчетных дифрактограмм при моделировании рефлексов тремя фазами карбонитридов циркония. Проведено уточнение параметров элементарных ячеек и на основе правила Вегарда определен стехиометрический состав полученных карбонитридов циркония.

6. Максимальная степень азотирования по данным рентгеноструктурного анализа достигается при расходе азота 1000 л/ч с добавкой 20 мас.% ZrCN и составляет 7.5 мас.%.

ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что изменение свободного объема над порошковой засыпкой качественно влияет на зависимость скорости видимого фронта горения $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(5\text{Ti}+3\text{Si})$ 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 $(1-X)(\text{Ti}+\text{C})+X(\text{Ti}+2\text{B})$ 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 поливинилбутираля 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. Смесы 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 $2\text{Me}+a\text{Y}+b\text{Z} = \text{MeY}_a+\text{MeZ}_b$, 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 $Zr+0.5C$ 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 $Zr-0.5C$ 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 $Zr+0.5C$ и $(Zr+0.5C)+xZrCN$ в спутном потоке азота. Экспериментально-расчетным путем доказано, что конвективный режим горения в гранулированных смесях $Zr+0.5C$ реализуется при расходах газа более 300 л/ч, а в смесях $(Zr+0.5C)+xZrCN$ – при расходах более 500 л/ч.

9. Установлено, что продуктами горения гранулированных смесей $Zr+0.5C$ и $(Zr+0.5C)+xZrCN$ 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 $(Zr+0.5C)+20\%ZrCN$ при расходе газа 1000 л/ч.

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мержанов, А.Г. Способ получения неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская – Авторское свидетельство СССР № 255221. – 1967 // Бюллетень изобретений. – 1975. – № 26. – С. 29.
2. Мержанов, А.Г. Способ получения неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Патент Франции № 2088668. – 1972.
3. Мержанов, А.Г. Способ получения неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Патент США № 3726642. – 1973.
4. Мержанов, А.Г. Способ получения неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Патент Великобритании № 1321084. – 1974.
5. Мержанов, А.Г. Способ получения неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Патент Японии № 56 – 27441. – 1981.
6. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // Доклады АН СССР. – 1972. – № 2. – С. 366-369.
7. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
8. Зенин, А.А. К механизму образования гидридов титана и циркония в волне СВЧ / А.А. Зенин, Г.А. Нерсесян, М.Д. Нерсесян // Проблемы технологического горения. – 1981. – Т. 1. – С. 55-60.
9. Мержанов, А.Г. Термодинамический анализ возможности получения диборидов нескольких металлов из элементов, окислов и галогенидов в режиме горения / С.С. Мамян, А.Г. Мержанов. – Препринт ОИХФ АН СССР. – Черноголовка. – 1978. – 23 с.
10. Алдушин, А.П. О некоторых закономерностях горения конденсированных систем с тугоплавкими продуктами реакции /

А.П. Алдушин, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин // Доклады АН СССР. – 1972. – № 5. – С. 1139-1142.

11. Алдушин, А.П. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонентов через слой тугоплавкого продукта / А.П. Алдушин, Т.М. Мартемьянова, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин, К.Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва. – 1972. – № 2. – С. 202-212.

12. Алдушин, А.П. Распространение фронта горения в пористых металлических образцах при фильтрации окислителя / А.П. Алдушин, Т.П. Ивлева, А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черногловка. – 1975. – С. 245-250.

13. Мержанов, А.Г. Теория «безгазового» горения / А.Г. Мержанов // Archiwum Procesow Spalania. – 1974. – №1. – С. 17-39.

14. Хайкин, Б.И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах / Б.И. Хайкин // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – 1975. – С. 227-245.

15. Мержанов, А.Г. Теория волн горения в гомогенных средах / А.Г. Мержанов, Б.И. Хайкин. – Черногловка: Институт структурной макрокинетики РАН. – 1992. – 161 с.

16. Зельдович, Я.Б. Теория предела распространения тихого пламени / Я.Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1941. – С. 159-68.

17. Новиков, Н.П. Термодинамический анализ реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. / Н.П. Новиков, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – 1975. – С. 174-188.

18. Мамян, С.С. Термодинамическое исследование условий образования некоторых тугоплавких соединений при горении. / С.С. Мамян, Ю.М. Петров, Л.Н. Стесик // Процессы горения в химической технологии и металлургии. – 1975. – С. 188-193.

19. Алдушин, А.П. Влияние теплофизических характеристик на устойчивость стационарного горения безгазовых систем / А.П. Алдушин, Б.И. Хайкин // Физика горения и взрыва. – 1975. – № 1. – С. 128-130.
20. Струнина, А.Г. Влияние тепловых факторов на закономерности неустойчивого горения безгазовых систем / А.Г. Струнина, А.В. Дворянkin // Доклады АН СССР. – 1981. – № 5. – С. 1185-1188.
21. Хайкин, Б.И. О неединственности стационарной волны горения / Б.И. Хайкин, С.И. Худяев – Черногoловка: препринт ОИХФ АН СССР. – 1981. – 37 с.
22. Максимов, Ю.М. Спиновое горение безгазовых систем / Ю.М. Максимов, А.Т. Пак, Г.В. Лавренчук, Ю.С. Найбороденко, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1979. – № 3. – С. 156-159.
23. Мержанов, А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А.Г. Мержанов. – Черногoловка: Издательство «Территория». – 2003. – 398 с.
24. Зенин, А.А. Структура зон волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза боридов / А.А. Зенин, Г.А. Нерсисян // Химическая физика. – 1982. – № 3. – С. 66-73.
25. Мержанов, А.Г. Микроструктура фронта горения гетерогенных безгазовых средах (на примере горения системы $5\text{Ti}+3\text{Si}$) / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян, А.С. Рогачев, А.Е. Сычев // Физика горения и взрыва. – 1996. – № 6. – С. 68-81.
26. Рогачев, А.С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, А. Варма // Доклады АН СССР. – 1999. – № 6. – С. 777-780.
27. Рогачев, А.С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (обзор). / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян // Физика горения и взрыва – 2015. – №1. – С. 66-76.

28. Филимонов, И.А. Влияние передачи тепла излучением на распространение волны горения по модельной гетерогенной системе / И.А. Филимонов // Физика горения и взрыва. – 1998. – № 3. – С. 69-78.
29. Кришеник, П.М. Режимы фронтального превращения высокоэнергетических структурированных гетерогенных систем / П.М. Кришеник, А.Г. Мержанов, К.Г. Шкадинский // Физика горения и взрыва. – 2005. – № 2. – С. 51-61.
30. Максимов, Э.И. Безгазовые составы как простейшая модель горения нелетучих конденсированных систем / Э.И. Максимов, А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро // Физика горения и взрыва. – 1965. – № 4. – С. 24-29.
31. Боровинская, И.П. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором / И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.К. Филоненко // Физика горения и взрыва. – 1974. – Т. 10. – № 1. – С. 3-15.
32. Вершинников, В.И. О зависимости скорости безгазового режима горения от давления / В.И. Вершинников, А.К. Филоненко // Физика горения и взрыва. – 1978. – № 5. – С. 42-47.
33. Филоненко, А.К. Газовыделение от примесей при безгазовом горении смесей переходных металлов с бором / А.К. Филоненко, В.И. Вершинников // Химическая физика. – 1984. – № 6. – С. 430-435.
34. Шкиро, В.М. Исследование закономерностей горения смесей тантала с углеродом/ В.М. Шкиро, Г.А. Нерсисян, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14. – № 4. – С. 58-64.
35. Мержанов, А.Г. Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессе самораспространяющегося синтеза / А.Г. Мержанов, А.С. Рогачев, Л.М. Умаров, Н.В. Кирьяков // Физика горения и взрыва. – 1997. – Т. 33. – № 4. – С. 55-64.
36. Мартиросян, Н.А. Исследование процессов очистки при синтезе тугоплавких соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Н.А. Мартиросян, С.К. Долуханян,

Г.М. Мкртчян, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Порошковая металлургия. – 1977. – № 27. – С. 36-40.

37. Потехин, А.А. Изучение самоочистки реакционной системы в процессе СВС / А.А. Потехин, Д.А. Горькаев, А.Ю. Постников, А.И. Тарасова, А.Я. Малышев // Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ. – 2015. – № 20. – С. 612-619.

38. Kochetov, N.A. Combustion of Transition Metal–Boron Mixtures in Argon Gas / N.A. Kochetov, A.S. Rogachev, I.D. Kovalev, S.G. Vadchenko // International. Journal Self-Propagation. High-Temperature Synthesis. – 2021. – Т. 30. – С. 225-230.

39. Kochetov, N.A. HEA-Matrix TiB_2 Composites by SHS Method / International. Journal Self-Propagation High-Temperature Synthesis. – 2022. – Т. 31. – С. 24-30

40. Камынина, О.К. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении / О.К. Камынина, А.С. Рогачев, Л.М. Умаров // Физика горения и взрыва. – 2003. – № 5. – С. 69-73.

41. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А.Г. Мержанов // Физическая химия. Современные проблемы. – М.: Химия. – 1983. – С. 5-45.

42. Шкиро, В.М. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом. / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – 1976. – № 6. – С. 945-948.

43. Некрасов, Е.А. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах / Е.А. Некрасов Ю.М. Максимов, М.Х. Зиатдинов, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. – 1978 – Т. 14. – № 5. – С. 26-32.

44. Рогачев, А.С. Структура превращения при безгазовом горении систем титан-углерод, титан-бор / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, А.Г. Мержанов // Доклады АН СССР. – 1987. – Т. 297. – № 6. – С. 1425-1428.

45. Мержанов, А.Г. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода / А.Г. Мержанов,

А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, Б.М. Хусид // Физика горения и взрыва. – 1990. – № 1. – С. 104-114.

46. Кирдяшкин, А.И. Структурные превращения компонентов порошковой смеси в волне безгазового горения / А.И. Кирдяшкин, О.К. Клепакова, Ю.М. Максимов, А.Т. Пак // Физика горения и взрыва. – 1989. – № 5. – С. 67-72.

47. Кирдяшкин, А.И. Капиллярные гидродинамические явления в процессе безгазового горения / А.И. Кирдяшкин, В.Д. Китлер, В.Г. Саламатов, Р.А. Юсупов, Ю.М. Максимов // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – № 6. – С. 1-10.

48. Мержанов, А.Г. Гидравлический эффект в процессах безгазового горения / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян, С.В. Постников // Доклады Академии наук. – 1995. – Т. 343. – № 3. – С. 340-342.

49. Щербаков, В.А. Макрокинетика дегазации в процессе СВС / В.А. Щербаков, А.Е. Сычев, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва. – 1986. – Т. 22. – № 4. – С. 55-61.

50. Найбороденко, Ю.С. Влияние термической обработки в вакууме на горение безгазовых систем / Ю.С. Найбороденко, Н.Г. Касацкий, Г.В. Лавренчук, Л.Я. Кашпоров, Л.А. Малинин // Горение конденсированных и гетерогенных систем. Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – Черногловка. – 1980. – С. 74-77.

51. Сеплярский, Б.С. Роль конвективного теплопереноса в процессах "безгазового" горения (на примере горения системы $Ti+C$) / Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко // Доклады Академии наук. – 2004. – № 1. – С. 72-76.

52. Сеплярский, Б.С. Конвективный режим распространения зоны реакции – новый механизм горения «безгазовых» систем / Б.С. Сеплярский, Н.И. Ваганова // Доклады Академии наук. – 2000. – Т. 375. – № 4. – С. 496-499.

53. Сеплярский, Б.С. Конвективное горение «безгазовых» систем / Б.С. Сеплярский, Н.И. Ваганова // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 73-81.

54. Nikogosov, V.N. Influence of a Blowing Agent on Mechanisms of Combustion and Degassing in a Titanium-Carbon Black System / V.N. Nikogosov, G.A. Nersesyan, V.A. Shcherbakov, S.L. Kharatyan, A.S. Shteinberg // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – Т. 8. – № 3. – 1999. – С. 321-330.
55. Беляев, А.Ф. Переход горения конденсированных систем во взрыв / А.Ф. Беляев, В.К. Боболев, А.Н. Коротков, А.А. Сулимов, С.В. Чуйков. – М.: Наука. – 1973. – 292 с.
56. Сеплярский, Б.С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра / Б.С. Сеплярский // Доклады Академии наук. – 2004. – Т. 396. – № 5. – С. 640-643.
57. Пономарев, М.А. Закономерности горения тонких слоев порошковой смеси титан-бор / М.А. Пономарев, В.А. Щербаков, А.С. Штейнберг // Доклады Академии наук. – 1995. – Т. 340. – № 5. – С. 642-645.
58. Varma, A. Combustion synthesis of advanced materials / A. Varma, J.P. Lebrat // Chemical Engineering Science. – 1992. – Т. 47. – № 9-11. – С. 2179-2194.
59. Кирдяшкин, А.И. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, Е.А. Некрасов // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 33-36.
60. Филоненко, А.К. Особенность зависимости скорости горения от диаметра для некоторых безгазовых составов / А.К. Филоненко, В.А. Бунин, В.И. Вершинников // Химическая физика. – 1982. – Т. 1. – № 2. – С. 260-264.
61. Шкиро, В.М. Исследования реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбида титана методом СВС / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Порошковая металлургия. – 1979. – № 10. – С. 6-9.
62. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смесей $Ti+0.5C$ и $Ti+C$ насыпной плотности в спутном потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский,

С.Г. Вадченко, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр // Физика горения и взрыва. – 2009. – № 1. – С. 30-37.

63. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смесей Ni+Al насыпной плотности в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, С.Г. Вадченко, С.В. Костин, Г.Б. Брауэр // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10. – № 2. – С. 135-145.

64. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения смесей Zr+Al насыпной плотности в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, С.В. Костин // Химическая физика и мезоскопия. – 2008. – Т. 10. – № 4. – С. 410-418.

65. Seplyarskii, B.S. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. The Ti–Si System / B.S. Seplyarskii, G.B. Brauer, S.V. Kostin // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2008. – Т. 17. – № 3. – С. 199-205.

66. Seplyarskii, B.S. Combustion of Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas $\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al}+30\%\text{Al}_2\text{O}_3$ Mixtures / B.S. Seplyarskii, G.B. Brauer, A.G. Tarasov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2009. – Т. 18. – № 3. – С.157-161.

67. Seplyarskii, B.S. Combustion of Bulk Density Powder Mixtures in a Coflow of Inert Gas. 2. The Ti–C System / B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko, S.V. Kostin, G.B. Brauer // International Journal of Self-Propagation High-Temperature Synthesis. – 2008. – Т. 17. – № 2. – С. 117-120.

68. Rogachev, A.S. Combustion for material synthesis / A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. – New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2015. – 424 с.

69. Вилесов, Н.Г. Процессы гранулирования в промышленности / Н.Г. Вилесов, В.Я. Скрипко, В.Л. Ломазов, И.М. Танченко // Киев: Техника. – 1976. – 192 с.

70. Сеплярский, Б.С. Влияние влажности на закономерности горения порошковых и гранулированных смесей Ti+0.5C / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков // Горение и взрыв. – 2014. – №7. – С. 357-360.

71. Сеплярский, Б.С. Влияние влажности на закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + 0.5C$ в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков // Химическая физика и мезоскопия. – 2015. – Т. 17. – № 1. – С. 23-33.
72. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения порошковых и гранулированных смесей $Ti + xC$ ($1 > x > 0.5$) / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, С.Г. Вадченко // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 51-59.
73. Сеплярский, Б.С. Закономерности горения «безгазовой» системы $Ti + 0.5C$ в спутном потоке азота / Б.С. Сеплярский, Г.Б. Брауэр, А.Г. Тарасов // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 52-59.
74. Сеплярский, Б.С. Экспериментальное исследование горения «безгазового» гранулированного состава $Ti + 0.5C$ в спутном потоке аргона и азота / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 55-63.
75. Сеплярский, Б.С. Исследование закономерностей горения гранулированной смеси $Ti + 0.5 C$ в потоке инертного газа / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков // Химическая физика. – 2013. – Т. 32. – № 6. – С. 61-68.
76. Сеплярский, Б. С. Закономерности горения смеси $Ti + TiC$ в спутном потоке азота / Б.С. Сеплярский, А.Г. Тарасов, Р.А. Кочетков, И.Д. Ковалев // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50. – № 3. – С. 61-67.
77. Тарасов, А.Г. Влияние содержания водорода в титане на структуру фронта и особенности горения гранулированной смеси $Ti + 0.5C$ в спутном потоке азота / А.Г. Тарасов, Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Ю.Н. Баринов // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 3. – С. 77-83.
78. Сеплярский, Б.С. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti + xC$ ($0.5 < x < 1$) насыпной плотности в потоке аргона и азота / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков // Ежегодная научная конференция ИСМАН: 30-31 марта 2016 г.

79. Сеплярский, Б.С. Конвективный режим горения гранулированной смеси $Ti+0.5C$. Область существования и основные закономерности / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина // Физика горения и взрыва. – 2019 – Т. 55. – № 3. – С. 57-62.
80. Сеплярский, Б.С. Экспериментально-теоретический метод расчета условий реализации конвективного режима горения / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – № 3. – С. 24-29.
81. Сеплярский, Б.С. Экспериментально-теоретическое определение коэффициента межфазового теплообмена при горении гранулированной СВС-смеси в потоке газа / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков // Теплофизика высоких температур. – 2022. – Т. 60. – № 1. – С. 81-86.
82. Evseev, N.S. AlN production in co-flow filtration mode at low pressures / N. Evseev, P. Nikitin, M. Ziatdinov, I. Zhukov, A. Vakutin // Materials. – 2021. – Т. 14. – № 19. – С. 5482.
83. Evseev, N.S. Combustion of titanium and chromium powders in the co-flow of a nitrogen-argon mixture / N.S. Evseev, M.K. Ziatdinov, V.I. Romandin, A.B. Tolynbekov // In Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing 2020. – Т. 1709. – № 1. – P. 012011.
84. Evseev, N.S. Process of obtaining chromium nitride in the combustion mode under conditions of co-flow filtration/ N.S. Evseev, M. Ziatdinov, V. Romandin, A. Zhukov, A. Tolynbekov, Y. Ryzhikh // Processes. – 2020. – Т. 8. – № 9. – С. 1056.
85. Браверман, Б.Ш. Горение сплава $TiAl$ в азоте / Б.Ш. Браверман, О.К. Лепакова, Ю.М. Максимов, Ю.В. Цыбульник, В.Д. Китлер // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51. – № 4. – С. 66-71.
86. Seplyarskii, B.S. Coflow combustion of bulk-density and granulated Ni–Al mixtures / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, N.M. Rubtsov // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis. – 2015. – Т. 24. – № 3. – С. 174-175.

87. Amosov, A.P. TiC–Fe powders by coupled SHS reactions: An overview / A.P. Amosov, A.R. Samboruk, I.V. Yatsenko, V.V. Yatsenko // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2019. – Т. 28. – С. 10-17.
88. Amosov, A.P. Application of the SHS process for fabrication of ceramic-metal composite powders on the basis of titanium carbide and iron / A.P. Amosov, A.R. Samboruk, I.V. Yatsenko, V.V. Yatsenko // Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science. – 2018. – Т. 20. – № 4. – С. 5-14.
89. Яценко, И.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гранул композита FeAl-Fe₃Al-Al₂O₃-TiC / И.В. Яценко, А.Р. Самборук, Е.А. Кузнец // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2017. – Т. 1. – № 53. – С. 165-173.
90. Сеплярский, Б.С. Фазовый состав и структура продуктов синтеза карбида титана с никелевой связкой / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, Н.И. Абзалов, М.И. Алымов // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 11. – С. 1169-1175.
91. Сеплярский, Б.С. Влияние содержания поливинилбутирала на режим горения гранулированной смеси (Ti+C)+xNi / Б.С. Сеплярский, Н.И. Абзалов, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина // Химическая физика. – 2021. – Т. 40. – № 3. – С. 23-30.
92. Сеплярский, Б.С. Макрокинетика горения гранулированных смесей (Ti+C)-Ni. Влияние размера гранул / Б.С. Сеплярский, Н.И. Абзалов, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина // Физика горения и взрыва. – 2022. – Т. 58. – № 2 – С. 58-63.
93. Сеплярский, Б.С. Влияние грануляции и состава Ni-содержащей связки на самораспространяющийся высокотемпературный синтез карбидов системы Ti–Cr–C / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Н.И. Абзалов, И.Д. Ковалев, Т.Г. Лисина // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 9. – С. 959-967.

94. Сеплярский, Б.С. Влияние содержания поливинилбутирала на синтез и фазовый состав продуктов горения гранулированных смесей Ti–Cr–C / Б.С. Сеплярский, Н.И. Абзалов, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 12. – С. 1842-1849.
95. Seplyarskii, B.S. Nature of the Increase in the Rate of Combustion of a Ti-C Mixture Diluted with an Inert Additive / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.I. Abzalov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – Т. 97. – № 3. – С. 525-533.
96. Сеплярский, Б.С. Причина увеличения скорости горения порошковой смеси Ti+C при разбавлении медью / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, Д.С. Васильев // Физика горения и взрыва. – 2023. – Т. 59. – № 3. – С. 100-108.
97. Сеплярский, Б.С. Режимы горения гранулированной смеси Ti+C при различном содержании газифицирующейся добавки / Б.С. Сеплярский Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, Н.И. Абзалов // Физика горения и взрыва. – 2021. – Т. 57. – № 3. – С. 88-96.
98. Сеплярский, Б.С. Макрокинетика горения порошковых и гранулированных смесей титана с разными аллотропными формами углерода / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков, Т.Г. Лисина, Н. И. Абзалов // Физика горения и взрыва. – 2022. – Т. 58. – № 3. – С. 110-116.
99. Акопян, А.Г. Взаимодействие титана, бора и углерода в режиме горения / А.Г. Акопян, С.К. Долуханян, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – 1978. – № 3. – С. 70-73.
100. Щербаков, В.А. Особенности горения системы Ti–C–B / В.А. Щербаков, А.Н. Питюлин // Физика горения и взрыва. – 1983. – № 5. – С. 108-111.
101. Grigoryan, H.E. Gasless combustion in the Ti-C-Si system / H.E. Grigoryan, A.S. Rogachev, A.E. Sytshev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1997. – Т. 6. – С. 29-40.

102. Kovalev, D.Yu. Dynamics of phase formation during SHS of the Ti-C-B systems / D.Yu. Kovalev, V.M. Shkiro, V.I. Ponomarev, A.G. Merzhanov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2002. – Т. 11. – № 4. – С. 307-311.

103. Kovalev D.Yu. The dynamics of phase formation in the Ti-xB(C) system at its combustion under nitrogen and air/ D.Yu. Kovalev, V.M. Shkiro, V.I. Ponomarev, A.G. Merzhanov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2001. – Т. 10. – № 3. – С. 331-344.

104. Ponomarev, V.I. Time resolved X-ray diffraction during combustion in the Ti-C-B system / V.I. Ponomarev, D.Yu. Kovalev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2005. – Т. 14. – № 2. – С. 111-117.

105. Seplyarskii, B.S. Combustion of Ti–Si–C Mixtures: 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. – Т. 32. – № 4. – С. 258-263.

106. 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.

107. Wang, L. In-situ synthesized Ti₅Si₃/TiC composites by spark plasma sintering technology / L. Wang, W. Jiang, C. Qin, L. Chen // Journal of materials science – 2006. – Т. 41. – С. 3831-3835.

108. Gu, D. Selective laser melting of in-situ TiC/Ti₅Si₃ composites with novel reinforcement architecture and elevated performance / D. Gu, Y.C. Hagedorn, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Т. 205. – № 10. – С. 3285-3292.

109. Ma, Y.D. In-situ TiC-Ti₅Si₃-SiC composite coatings prepared by plasma spraying / Y.D. Ma, X.Y. Wang, X.L. Wang, Y. Yang, Y.H. Cui, W.W. Sun // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Т. 404. – С. 126484.

110. Зенин, А.А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) / А.А. Зенин, А.Г. Мержанов, Г.А. Нерсисян // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 16. – № 1. – С. 79-90.

111. Slezak, T. Thermal diffusivity investigations of the Titanium Grade 1 in wide temperature range / T. Slezak, J. Zmywaczyk, P. Koniorczyk // In AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing 2019. – Т. 2170. – № 1.

112. Корольченко, И.А. Экспериментальное определение температуропроводности материалов / И.А. Корольченко, А.В. Казаков, А.С. Кухтин, В.Л. Крылов // Пожаровзрывобезопасность. – 2004. – Т. 13. – № 4. – С. 36-38.

113. Шелудяк, Ю. Е. Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Ю.Е. Шелудяк, Л.Я. Кашпоров, Л.А. Малинин, В.Н. Цалков // М.: Информация и технико-экономические исследования. – 1992. – 184 с.

114. 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. – Т. 33. – № 2. – С. 94-99.

115. 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.

116. 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.

117. Vallauri, D. TiC–TiB₂ composites: A review of phase relationships, processing and properties / D. Vallauri, I.A. Adrian, A. Chrysanthou // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Т. 28. – № 8. – С. 1697-1713.

118. Боровинская, И.П. Применение титана в процессах СВС / И.П. Боровинская, В.К. Прокудина, В.И. Ратников // Известия высших учебных

заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2010. – Т. 4. – С. 26-33.

119. Borovinskaya, I.P. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials / I.P. Borovinskaya, A.N. Pityulin. – London, United Kingdom: Taylor and Francis Ltd, 2002. – С. 270-292.

120. Vadchenko, S.G. Gas release during combustion of Ti+2B films: Influence of mechanical alloying/ S.G. Vadchenko // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2015. – Т. 24. – С. 89-92.

121. Seplyarskii, B.S. Macrokinetic analysis of the combustion patterns in the transition from powder to granulated mixtures by the example of 5Ti+ 3Si and Ti+ C compositions / B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.M. Rubtsov, N.I. Abzalov // Combustion and Flame. – 2022. – Т. 236. – С. 111811.

122. Абзалов, Н.И. Макрокинетические закономерности синтеза композиционных материалов на основе карбида титана в режиме горения из гранулированной смеси: дис. канд. физ.-мат. наук: 1.3.17 / Абзалов Наиль Илдусович. – Черноголовка. – 2022. – 148 с.

123. Мартиросян, Н.А. Экспериментальные наблюдения неединственности стационарных режимов горения в системах с параллельными реакциями / Н.А. Мартиросян, С.К. Долуханян, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19. – № 6. – С. 22-24.

124. Бабичев, А.П. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский, М.Е. Бродов, М.В. Быстров, Б.В. Виноградов // М.: Энергоатомиздат. – 1991. – С. 1232.

125. Гольдштик, М.А. Процессы переноса в зернистом слое / М.А. Гольдштик // Новосибирск: ИТФ СОАН СССР. – 1984.

126. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков // М.: Высшая школа. – 1967.

127. 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.

128. Seplyarskii, B.S. Finger Formation During Combustion of Granular Mixture $Zr + 0.5C$ in Inert Gas Flow / B.S. Seplyarskii, N.A. Kochetov, T.G. Lisina, D.S. Vasilyev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2024. – Т. 33. – № 3. – С. 189-194.

129. Harrison, R.W. Processing and properties of ZrC , ZrN and $ZrCN$ ceramics: a review / R.W. Harrison, W.E. Lee // Advances in Applied Ceramics. – 2016. – Т. 115 – № 5. – С. 294.

130. Ul-Hamid, A. Microstructure, Properties and Applications of Zr -Carbide, Zr -Nitride and Zr -Carbonitride Coatings - A Review / A. Ul-Hamid // Materials Advances. – 2020. – Т. 1. – С. 1012.

131. Mathur, S. Nanostructured ZrO_2 and $Zr-C-N$ Coatings from Chemical Vapor Deposition of Metal-Organic Precursors / S. Mathur, J. Altmayer, H. Shen // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. – 2004. – Т. 630. – № 12. – С. 2042.

132. Braic, M. Structure and properties of $Zr/ZrCN$ coatings deposited by cathodic arc method / M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Т. 126. – № 3. – С. 818.

133. Harrison, R. Thermophysical characterization of ZrC_xN_y ceramics fabricated via carbothermic reduction–nitridation / R. Harrison, O. Ridd, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Т. 454. – № 1-3. – С. 46.

134. Claveria, I. Enhancement of Tribological Behavior of Rolling Bearings by Applying a Multilayer $ZrN/ZrCN$ Coating / I. Claveria, A. Lostale, A. Fernandez // Coatings. – 2019. – Т. 9. – № 7. – С. 434.

135. Сеплярский, Б.С. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов $Ti+xC$ ($x>0.5$) в спутном потоке газа / Б.С. Сеплярский, Р.А. Кочетков. // Химическая физика. – 2017. – Т. 36. – № 9. – С. 23.

136. Лариков, Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов / Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко // Киев: Наукова думка. – 1985.
137. Лойцянский, Л.Г. Механика жидкости и газа: Учебник для вузов / Л.Н. Лойцянский – 7-е изд., испр. – М.: Дрофа. – 2003.
138. Прокофьев, В.Г. Термокапиллярная конвекция в волне безгазового горения / В.Г. Прокофьев, В.К. Смоляков // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – № 1. – С. 100.
139. Aldushin, A.P. Instabilities, fingering and the Saffman –Taylor problem in filtration combustion / A.P. Aldushin, B.J. Matkowsky // Combustion Science and Technology. – 1998. – Т. 133. – № 4. – С. 293.
140. Алдушин, А.П. Моделирование гидродинамической неустойчивости фильтрационного режима распространения фронта горения в пористой среде / А.П. Алдушин, Т.П. Ивлева // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51. – № 1. – С. 125.
141. Алдушин, А.П. Проблема Саффмана-Тэйлора в фильтрационном горении / А.П. Алдушин, Б.Ш. Браверман // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – № 10. – С. 47.
142. 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. 54-66.
143. 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. – Т. 51. – № 15. – С. 19942-19951
144. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Т. 3. Кн. 1. / Н.П. Лякишев; под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – 2001.

145. Мукасян, А.С. Влияние газообразных флюидных фаз на горение металлов в азоте / А.С. Мукасян, В.А. Шугаев, Н.В. Кирьяков // Физика горения и взрыва. – 1993. – Т. 29. – № 1. – С. 9-13.

146. Linde, A.V. Thermally coupled SHS processes in layered $(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})/(\text{Ti}+\text{Al})/(\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{Al})$ structures: An experimental study / A.V. Linde, I.A. Studenikin, A.A. Kondakov, V.V. Grachev // Combustion and Flame. – 2019. – Т. 208. – С. 364-368.

147. C-N-Zr Vertical Section of Ternary Phase Diagram [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0955340.

148. Kieffer, R. Stability of transition metal carbides against N_2 up to 300 Atm / R. Kieffer, H. Nowotny, P. Ettmayer, M. Freudhofmeier // Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly. – 1970. – Т. 101. – С. 65-82.

149. Bittner, H. Über einige Monocarbid-Mononitrid-Systeme und deren magnetische Eigenschaften / H. Bittner, H. Goretzki, F. Benesovsky, H. Nowotny // Monatshefte für Chemie. – 1963. – Т. 94. – С. 518-526.

150. Касацкий, Н.Г. // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / Н.Г. Касацкий, В.М., Филатов, Ю.С. Найборошенко – Томск: Изд-во Томского университета, 1991.