

УДК 536.46

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСИ Ti + TiC В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА

Б. С. Сеплярский, А. Г. Тарасов, Р. А. Кочетков, И. Д. Ковалёв

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

Проведено исследование горения порошковых и гранулированных смесей TiC + Ti, помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца азотом. Использовались смеси на основе мелкого и крупного TiC. Установлено, что продув порошковой смеси насыпной плотности с мелким карбидом титана спутным потоком азота не приводит к распространению фронта горения, в то время как гранулированная смесь горит при той же разности давлений. Смеси на основе крупного карбида титана горят как в порошковом, так и в гранулированном виде. Выявлено, что скорость горения гранулированной шихты TiC + Ti с крупным карбидом титана значительно выше, чем при использовании мелкого карбида титана. Показано, что в случае крупного TiC гранулирование смеси TiC + Ti значительно повышает степень азотирования продуктов синтеза по сравнению с порошковой смесью. При горении гранулированных смесей TiC + Ti, в отличие от порошковых того же состава, в результате синтеза образуется однофазный продукт примерно состава $TiC_{0.5}N_{0.44}$.

Ключевые слова: СВС, смеси TiC + Ti, гранулирование.

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе исследовалось горение порошковых и гранулированных смесей TiC + Ti, помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца азотом. Интерес к горению этой системы обусловлен прежде всего тем, что конденсированными продуктами реакции могут быть карбонитриды титана TiC_xN_y , которые, благодаря высоким значениям твердости и модуля упругости, а также химической стойкости в агрессивных средах, широко используются для производства безвольфрамовых твердых сплавов и нанесения защитных покрытий. В предыдущих работах [1, 2] мы изучали горение смесей титана с сажей (Ti + 0.5C) насыпной плотности в условиях продува засыпки азотом (спутная фильтрация). Оказалось, что горячие продукты взаимодействия Ti + 0.5C сами способны реагировать с азотом в режиме горения. Наблюдалось два фронта горения, следующих один за другим. Впервые подобное распространение фронтов в данной смеси обнаружено нами в работе [1], где первым был

фронт карбидизации, а вторым — азотирования, причем на этапе существования двухфронтной структуры горение сопровождалось примесным газовыделением. При этом скорость каждого из фронтов реакции, согласно работам [3, 4], должна определяться своим механизмом распространения: фронт карбидизации — конвективно-кондуктивным [3], фронт азотирования — фильтрационным [4]. В работе [2] подробно была проанализирована последовательность превращения титана в волне горения в предположении существования двухфронтной структуры. Термодинамический расчет двухфронтной структуры с использованием компьютерной программы «Thermo» показал, что в первом фронте при взаимодействии титана с углеродом достигается температура $T_{calc} = 2113$ К, превышающая температуру плавления титана (1933 К), и образуется смесь, состоящая из твердого карбида титана (TiC(s)) и расплава титана. Так как температура горения превышает температуру плавления титана, то тем самым достигаются необходимые и достаточные условия для реализации конвективно-кондуктивного режима горения [3].

В принципе, возможно взаимодействие (гомогенизация) образующегося в первом фронте твердого карбида титана TiC(s) с жидким титаном. Однако из-за низкого коэффициента диффузии титана в TiC(s) [5, 6], прежде

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00376-а) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (П-26.2013г).

© Сеплярский Б. С., Тарасов А. Г., Кочетков Р. А., Ковалев И. Д., 2014.

чем процесс пройдет на значительную глубину, жидкий титан может успеть прореагировать с азотом во фронте азотирования. Низкая степень азотирования во втором фронте, наблюдаемая в экспериментах [2], свидетельствует о частичной гомогенизации $TiC(s)$ и жидкого титана.

Если бы $TiC(s)$ вообще не растворялся в жидком титане, то продукты горения смеси $Ti + 0.5C$ в потоке аргона были бы способны гореть в потоке азота даже после остывания, из-за большого теплового эффекта и высокой скорости взаимодействия титана с азотом [7]. Для проверки этой гипотезы, изучения горения смеси $TiC + Ti$, а также для выяснения возможности получения карбонитрида титана из этой смеси были проведены эксперименты по сжиганию состава $TiC + Ti$ в условиях продува образца азотом, причем соотношение между TiC и Ti в смеси брали таким, каким бы оно было при горении смеси $Ti + 0.5C$ (55.6 % $TiC + 44.4$ % Ti (по массе)).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления шихты использовали порошок титана марки ПТС, сажу марки П 803-Т, карбид титана производства ИСМАН. Средний размер частиц порошка титана составлял ≈ 50 мкм. Карбид титана брали двух фракций: мелкий, с размером частиц не более 15 мкм, и крупный — до 120 мкм ($15 \div 120$ мкм). Фракционный состав и распределение частиц по размеру в порошке определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе размеров частиц MicroSizer 201.

Гранулирование составов проводилось следующим образом. Порошковая смесь перемешивалась в течение 30 мин в смесителе типа «пьяная бочка». К полученной смеси добавляли 4%-й (по массе) раствор поливинилбутирала (ГОСТ 9439-85) в этиловом ректифицированном техническом спирте (ГОСТ 18300-87). После смешения жидкой и твердой фаз массу перемешивали и протирали через сито. Полученные гранулы окатывали на горизонтальной поверхности для придания им сферической формы, высушивали на воздухе и рассеивали на вибросите. Для экспериментальных исследований отбирали гранулы в широком диапазоне размеров: $0.63 \div 2$ мм.

В экспериментах использовался газообразный азот марки «чистый». Порошки взвешивали на электронных весах Acom Jw-1 с точно-

стью до 0.01 г. Для сжигания использовались засыпки высотой 44 ± 3 мм. При такой высоте засыпки в зависимости от типа шихты (мелкий или крупный карбид титана, порошок или гранулы) масса навески варьировалась в пределах $8 \div 22$ г.

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Установка позволяла сжигать смесь при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса. На основании поккадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость распространения видимого фронта горения.

Для создания разности давлений на торцах образца применялось два способа: 1) подача газа осуществлялась с верхнего торца при давлении 2 атм через трехпозиционный переключатель, давление на нижнем торце 1 атм; 2) поток газа через образец обеспечивался подключением к нижней части пробирки форвакуумного насоса через газовую магистраль, на верхнем торце давление равнялось 1 или 2 атм.

Выбор абсолютного значения давления га-

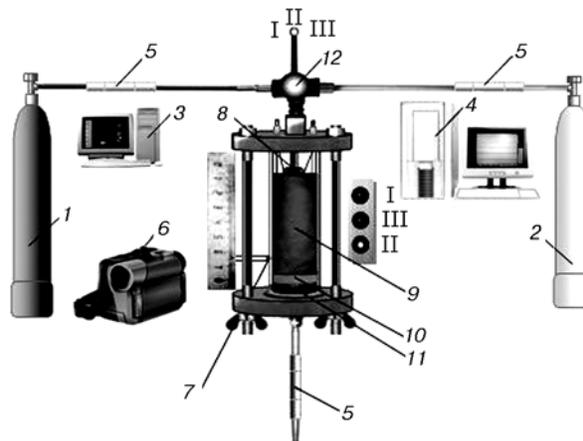


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — баллон с азотом, 2 — баллон с аргоном, 3 — компьютер для записи видеосигнала, 4 — компьютер для записи показаний датчиков через аналого-цифровой преобразователь, 5 — датчики расхода и давления, 6 — цифровая видеокамера, 7 — термомпара вольфрам-рений ВР5/20, 8 — электрическая спираль, 9 — шихта, 10 — слой минеральной ваты, 11 — металлическая сетка, 12 — трехпозиционный переключатель, позволяющий менять баллон, из которого осуществляется продувка газом (положение I — азот, II — аргон), и отключать подачу газа (положение III) в реакционную камеру

за (не более 2 атм) обусловлен требованиями к безопасности процесса, так как при таком давлении в случае, например, разрыва газовой магистральной или реакционного сосуда невозможно возникновение разрушающей ударной волны.

Эксперименты проводили по следующей схеме: исследуемую смесь засыпали в прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр 19 мм, длина $H = 90$ мм, толщина стенок 1 мм), вертикально установленную на подложку из минеральной ваты (основа Al_2O_3) и кварцевого песка высотой 15 мм и цилиндра из стальной сетки высотой 10 мм (см. рис. 1). Сигналы датчиков, термопары и светодиодов (последние информируют о положении переключателя подачи газа) через аналого-цифровой преобразователь L-154 фирмы «L-card» в режиме реального времени поступали в компьютер. Горение инициировали с верхнего торца засыпки электрическим импульсом, подаваемым на спираль. Процесс горения с помощью цифровой видеокамеры Sony DCR-NC96E записывался непосредственно в память компьютера.

Для исключения усадки исходной смеси в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом засыпку продували потоком аргона при давлении на верхнем торце 2 атм, на нижнем — 1 атм. Продув исходной смеси аргоном позволял также экспериментально определить коэффициент газопроницаемости исходной засыпки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе специальных экспериментов установлено, что продукты горения смеси $Ti + 0.5C$ в потоке аргона после остывания не способны гореть в среде азота при поджиге как спиралью, так и засыпкой из гранул $Ti + 0.5C$ высотой 1.5 см.

Горение смесей на основе мелкого TiC

Размер частиц мелкого карбида титана не превышал 15 мкм. В результате проведенных исследований порошковой смеси мелкого TiC с Ti установлено, что продув смеси насыпной плотности спутным потоком азота при различных способах создания на торцах образца разности давлений $1 \div 2$ атм (2 атм на верхнем торце и 1 атм на нижнем либо 2 атм на верхнем торце и 0 на нижнем) не приводил к распространению фронта горения по смеси. Возможно, это связано с очень низкой проницаемостью

Таблица 1

Тип смеси	k , Д	
	мелкий TiC	крупный TiC
Порошковая	$\cong 0$	$3.5 \div 4$
Гранулированная	$7 \div 9$	$10 \div 13$

засыпки и, как следствие, с малым потоком азота через смесь. Действительно, согласно проведенным измерениям значение коэффициента газопроницаемости было настолько мало, что не определялось нашими приборами (табл. 1). Газопроницаемость засыпки рассчитывали на основе данных, полученных в экспериментальной установке, используемой для сжигания, по следующей формуле:

$$k = \frac{2p_1\mu QL}{S(p_1^2 - p_2^2)} \text{ [Д]}, \quad (1)$$

где Q — объемный расход газа (cm^3/c) при атмосферном давлении; L — высота засыпки, см; S — площадь поперечного сечения кварцевой пробирки, cm^2 ; p_1 — давление газа у верхнего торца образца, атм; p_2 — у нижнего торца образца, атм (показания вакуумметра); μ — вязкость газа, сПз.

Для повышения газопроницаемости засыпки и исключения образования плохопроницаемого слоя расплава титана в процессе горения шихты применялось гранулирование исходной смеси порошкообразных реагентов [8]. В этом случае растекание расплава под действием капиллярных сил ограничено размерами одной гранулы, так как была искусственно нарушена сплошность порошковой среды. Поэтому высокая проницаемость исходной шихты сохранялась как в процессе горения, так и после его завершения. В то же время, если рассматривать процесс фильтрации газа в масштабе всего образца (макромасштаб), то образец можно представлять как сплошную среду, состоящую из гранул и порового пространства между ними, занятого газом, и, следовательно, для фильтрации газа через образец применять закон Дарси. Измеренные значения коэффициента газопроницаемости для гранулированных составов с мелким TiC приведены в табл. 1.

Эксперименты показали, что гранулированная смесь $TiC + Ti$ с мелким TiC, в отличие от порошковой смеси такого же состава, способна гореть в потоке азота при различных

Таблица 2

Условия фильтрации	Гранулы	Порошок	Гранулы/ порошок
2 атм сверху, 1 атм снизу	+	-	-/-
1 атм сверху, 0 снизу (насос)	+	-	+/-

Примечания. Знак плюс соответствует распространению волны горения по образцу, минус — отсутствию способности образца к горению.

способах создания перепада давления, причем скорость горения не превышала 2 мм/с (рис. 2). Согласно данным химического анализа массовое содержание азота в продуктах реакции составляет 9.5 %, что формально соответствует продукту $TiC_{0.5}N_{0.4}$.

Для проверки предположения о том, что горение данной порошковой смеси $TiC + Ti$ невозможно из-за ее низкой газопроницаемости, были проведены опыты с двухслойными засыпками. Верхний слой был из гранулированной шихты, нижний — из порошковой. Как показали эксперименты, фронт горения распространяется только по гранулированной шихте и не проникает в порошковую. Причем горение верхнего слоя было возможно при давлении на верхнем торце образца 1 атм, а на нижнем 0. Такое поведение системы обусловлено уменьшением проницаемости засыпки при переходе фронта горения в порошковую смесь из-за образования плохопроницаемого слоя расплава титана. Результаты проведенных экспериментов сведены в табл. 2.

Горение смесей на основе крупного TiC

Размер частиц TiC составлял $15 \div 120$ мкм. Использование карбида титана более крупной фракции в исходной смеси привело к увеличению проницаемости засыпки (см. табл. 1) и, соответственно, к тому, что порошковая смесь насыпной плотности оказалась способна гореть в потоке азота при разных перепадах давления (1 и 2 атм). Было показано, что скорость распространения фронта зависела от способа создания перепада давления и условий теплообмена с окружающей средой и изменялась от 0.75 до 1.25 мм/с (рис. 2). Для изменения условий теплообмена с окружающей средой использовали экран из никелевой фольги, диаметр которого 25 мм

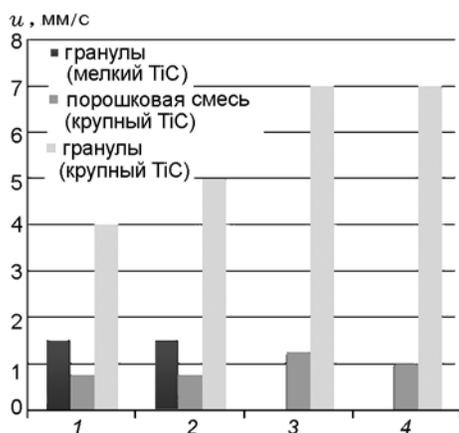


Рис. 2. Скорость горения порошковой и гранулированной смеси $TiC + Ti$ при различных условиях проведения экспериментов:

ось абсцисс: 1 — 2 атм сверху, 1 атм снизу; 2 — 2 атм сверху, 1 атм снизу + экран; 3 — 2 атм сверху, 0 снизу (вакуумный насос); 4 — 2 атм сверху, 0 снизу (вакуумный насос) + экран

(внешний диаметр пробирки равен 19 мм) и толщина 0.25 мм, который устанавливали с внешней стороны пробирки. Следует отметить, что наличие экрана из никелевой фольги приводило к уменьшению скорости в опытах с использованием форвакуумного насоса (см. рис. 2). Возможно, это результат более высокой степени азотирования во фронте горения при наличии экрана. Средняя степень азотирования, согласно данным химического анализа, составляет 7.5 % (масс.), что формально соответствует формуле продукта $TiC_{0.5}N_{0.32}$. Следует отметить, что полнота азотирования не достигает 100 %, хотя согласно теории фильтрационного горения [9] при спутном потоке активного газа глубина превращения должна быть полной. Гранулирование этой смеси позволило резко увеличить видимую скорость горения до $4 \div 7$ мм/с в зависимости от условий эксперимента (см. рис. 2), причем скорость горения гранулированной шихты с крупным титаном была в несколько раз выше, чем у шихты с мелким титаном. Гранулирование этой смеси привело также к повышению степени азотирования до 10 %, что формально соответствует продукту $TiC_{0.5}N_{0.44}$.

На видеозаписях процесса горения наблюдался один фронт. Фотография процесса при давлении азота на верхнем торце 2 атм и на нижнем 1 атм представлена на рис. 3.

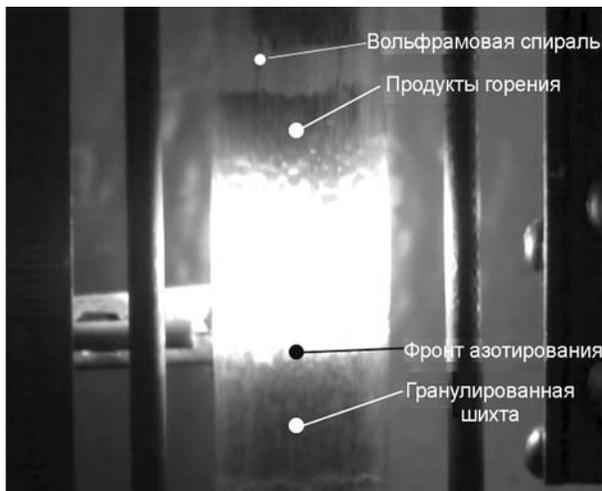


Рис. 3. Фотография процесса горения засыпки гранул TiC + Ti в потоке азота при давлении на верхнем торце 2 атм, на нижнем — 1 атм

Анализ продуктов синтеза

Был выполнен химический анализ исходных реагентов и продуктов реакции. Анализ на наличие азота проводили методом Кьельдаля. Общий углерод определяли путем сжигания навески в потоке кислорода в присутствии соответствующего плавня в индукционной печи. Содержание кислорода в продуктах определяли кулонометрическим методом, основанным на его восстановлении при импульсном нагреве материала образца, помещенного в графитовую капсулу, в потоке инертного газа. Установлено, что в крупном порошке карбида титана содержится до 2 % кислорода, 17 % углерода, остальное — Ti. Концентрация кислорода в конечных продуктах составляла от 1 ÷ 1.2 % (гранулы) до 1.5 % (порошок). Данные по содержанию углерода (8.5 %) и кислорода в конденсированных продуктах синтеза гранулированной шихты свидетельствуют о сохранении массового баланса этих элементов, что может служить подтверждением того, что в процессе горения ни углерод, ни кислород не замещаются азотом. Этот вывод соответствует данным работы [10], где экспериментальными и расчетными методами показано, что при горении смеси $Zr + xC$ в среде азота (давление азота 10 атм) не происходит вытеснения углерода из карбида циркония.

Для определения фазового состава продуктов был проведен рентгенофазовый анализ (шаг съемки 0.02° , используемый анод — Cu),

характерные пики продуктов синтеза показаны на рис. 4.

Вертикальные линии на рис. 4 соответствуют расположению максимумов двух первых пиков карбида (TiC) и нитрида (TiN) титана, а также карбонитридов $TiC_{0.7}N_{0.3}$ и $TiC_{0.3}N_{0.7}$ (линии 1 и 2 соответственно) из базы данных PDF-2. Как видно из рис. 4, а, при горении порошковой смеси получается многофазный продукт, состоящий в основном из фаз TiC, TiN и небольшой доли Ti (два небольших пика между углами 39.5 и 41°).

Присутствие последнего вызвано неполным азотированием исходной смеси: массовая доля азота 7.5 %. При максимальной степени азотирования данной смеси, что соответствует составу $TiC_{0.5}N_{0.5}$, массовая доля N должна составлять 11.4 %. При анализе продуктов горения гранулированных шихт картина совсем другая: вместо разделенных пиков TiC

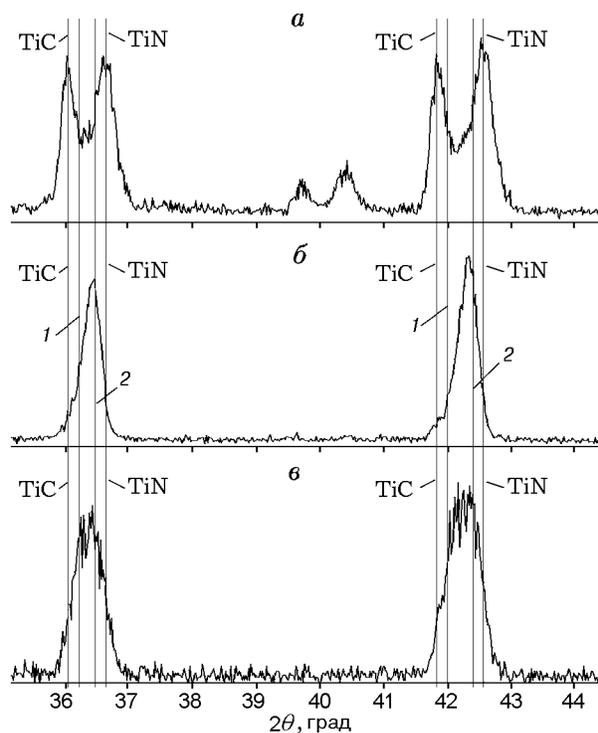


Рис. 4. Рентгенограммы главных пиков продуктов горения:

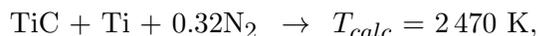
а — горение порошковой смеси из крупного TiC, б — гранулированной смеси из крупного TiC, в — гранулированной смеси из мелкого TiC; линии 1 соответствуют максимумам двух первых пиков карбонитрида титана состава $TiC_{0.7}N_{0.3}$ (карточка 42-1489), линии 2 — состава $TiC_{0.3}N_{0.7}$ (карточка 42-1488)

и TiN наблюдаются единые пики, расположенные между соответствующими пиками карбида и нитрида титана.

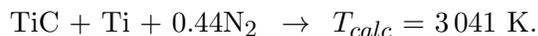
Это свидетельствует о том, что в ходе синтеза помимо реакции $Ti + N$ идет процесс гомогенизации — взаимное растворение TiC и TiN друг в друге с образованием карбонитрида титана TiC_xN_y . Эффект гомогенизации более четко выражен для продуктов синтеза гранулированных смесей с использованием крупного TiC (рис. 4, б), чем мелкого TiC (рис. 4, в).

Полученные рентгенограммы были сопоставлены с рентгенограммами карбонитрида титана, имеющими наиболее близкий состав, из базы данных PDF-2 (42-1488 ($TiC_{0.3}N_{0.7}$), 42-1489 ($TiC_{0.7}N_{0.3}$)). Максимумы пиков исследуемых образцов (рис. 4, б, в) не совпадают по угловому положению с данными из карточек (вертикальные линии 1 и 2). Однако по угловому положению они находятся между составами $TiC_{0.3}N_{0.7}$ (линия 2) и $TiC_{0.7}N_{0.3}$ (линия 1), что не противоречит брутто-формуле $TiC_{0.5}N_{0.44}$, следующей из результатов химического анализа продуктов.

Принимая во внимание зависимость скорости гомогенизации от температуры, можно следующим образом объяснить низкую степень гомогенизации продукта для порошковой шихты. Согласно данным химического анализа содержание азота в продуктах горения порошковой шихты ниже, чем в случае гранулированной шихты (7.5 % против 10 %). Следовательно, в результате взаимодействия $Ti + N$ выделяется меньше тепла и, соответственно, ниже температура и хуже условия для гомогенизации. Термодинамические расчеты температуры горения T_{calc} по программе «Thermo» показали, что такое изменение содержания азота в продуктах изменяет значение T_{calc} почти на 600 К. Ниже приведены результаты расчета температуры горения по программе «Thermo», причем молярная доля азота в исходной смеси взята такой, какой она была в конечных продуктах: порошок (7.5 % N):



гранулы (10 % N):



Немного более низкая степень азотирования продуктов при горении гранулированной смеси на основе мелкого карбида титана может

быть объяснена затруднениями фильтрации газа внутри самой гранулы из-за высокой дисперсности применяемого TiC.

Согласно полученным данным массовое содержание азота в конечных продуктах значительно выше для смеси TiC + Ti (7.5 ÷ 10 % против 6.5 % для смеси Ti + 0.5C). Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод, что растворение TiC(s) в жидком титане при горении смеси Ti + 0.5C происходит достаточно быстро, что препятствует высокой степени азотирования продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Продув порошковой смеси TiC + Ti с мелким карбидом титана насыпной плотности спутным потоком азота не приводит к распространению фронта горения по смеси.

2. Скорость горения гранулированной шихты TiC + Ti с крупным карбидом титана значительно превышает скорость горения гранулированной шихты с мелким карбидом титана.

3. Гранулирование смеси TiC + Ti значительно повышает степень азотирования продуктов синтеза по сравнению с порошковой смесью.

4. При горении гранулированных смесей TiC + Ti, в отличие от порошковых того же состава, в результате синтеза образуется однофазный продукт брутто-состава $TiC_{0.5}N_{0.44}$.

5. При горении смеси Ti + 0.5C в потоке аргона твердый карбид титана частично растворяется в жидком титане, поскольку продукты горения после остывания не способны гореть в потоке азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сеплярский Б. С., Вадченко С. Г., Костин С. В., Брауэр Г. Б. Закономерности горения смесей Ti + 0.5C и Ti + C насыпной плотности в спутном потоке инертного газа // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 30–37.
2. Сеплярский Б. С., Брауэр Г. Б., Тарасов А. Г. Закономерности горения «безгазовой» системы Ti + 0.5C в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 52–59.
3. Сеплярский Б. С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.

4. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 241, № 1. — С. 72–75.
5. Холлек Ж. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: справ. изд. / пер. с нем. под ред. Ю. В. Левинского. — М.: Металлургия, 1988.
6. Гусев А. И. Превращения беспорядок-порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях // Успехи физ. наук. — 2000. — Т. 170, № 1. — С. 3–40.
7. Carole D., Fréty N., Etienne-Calas S., Merlet C., Marin-Ayral R.-M. Microstructural and mechanical characterization of titanium nitride produced by S.H.S. // Mater. Sci. Eng. A. — 2006. — V. 419, iss. 1-2. — P. 365–371.
8. Amosov A. P., Makarenko A. G., Samboruk A. R., Seplyarskii B. S., Samboruk A. A., Gerasimov I. O., Orlov A. V., Yatsenko V. V. Effect of batch pelletizing on a course of SHS reactions: An overview // Intern. J. of SHS. — 2010. — V. 19, N 1. — P. 70–77.
9. Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // Докл. АН СССР. — 1978. — Т. 241, № 1. — С. 72–75.
10. Андреев В. А., Мальцев В. М., Селезнев В. А. О стадийности горения системы цирконий — углерод — азот // Материалы Третьей Всесоюз. конф. по технологическому горению. — Черногловка, 1981. — Т. 1. — С. 60–63.

*Поступила в редакцию 12/IV 2013 г.,
в окончательном варианте — 9/IX 2013 г.*
