

УДК 536.24; 536.46

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ПРИ ГОРЕНИИ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ $Zr + 0.5C$ В СПУТНОМ ПОТОКЕ АРГОНА

© 2024 г. Б. С. Сеплярский*, Р. А. Кочетков**, Т. Г. Лисина, Д. С. Васильев

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черногловка, Россия*

*E-mail: seplb1@mail.ru

**E-mail: numenor@list.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 31.05.2024 г.

Принята к публикации 09.07.2024 г.

В работе впервые исследованы закономерности синтеза керамики $ZrC_{0.5}$ из гранулированной смеси в спутном потоке аргона. В предварительных экспериментах без продува аргоном показано, что примесный газ не влияет на скорость горения смесей $Zr + 0.5C$, а передачу горения от гранулы к грануле обеспечивает движение расплава циркония. В спутном потоке аргона обнаружен новый режим горения гранулированных смесей, характеризующийся высокой скоростью распространения фронта горения и сопровождающийся уменьшением как продольного, так и поперечного размеров сгоревшего образца с образованием так называемого фингера. Совокупность наблюдаемых явлений можно объяснить в предположении, что из-за значительной усадки образца в продольном направлении проницаемость продуктов уменьшается, что препятствует фильтрации аргона через продукты, направляя поток газа к боковой поверхности цилиндрического реактора в образующийся фингер. Увеличение потока газа в узком канале вдоль боковой поверхности реактора в свою очередь вызывает увеличение видимой скорости и повышение температуры горения смеси на периферии образца. Проведенные эксперименты и расчеты показывают, что уменьшение размеров образца в продольном направлении обеспечивается перепадом давления фильтрующегося газа, а в поперечном сечении — действием сил поверхностного натяжения из-за градиента температуры.

DOI: 10.31857/S0040364424040124

ВВЕДЕНИЕ

Производство ультравысокотемпературной керамики представляет собой быстро развивающийся сегмент промышленности с широким спектром применений в аэрокосмической, оборонной, энергетической и машиностроительной отраслях. Одними из самых перспективных композитных материалов считаются карбонитрид циркония $ZrC_{0.5}N_{0.5}$ и покрытия на его основе благодаря уникальному сочетанию высоких значений температуры плавления, твердости, пластичности, коррозионной стойкости, износостойкости и электропроводности, а также низкому сечению захвата нейтронов и стойкости при облучении [1–7].

Для получения карбонитрида циркония ZrC_xN_{1-x} , как правило, применяется двухстадий-

ная технология [8]. На первом этапе осуществляется операция восстановления—карбидизации, заключающаяся во взаимодействии оксида ZrO_2 с углеродом с образованием карбида ZrC , затем проводится азотирование полученного полупродукта. В некоторых случаях ZrC_xN_{1-x} изготавливается из порошка чистого циркония, спекаемого в присутствии углерода (графит, сажа) в атмосфере азота [9]. Одним из методов получения порошков карбонитрида циркония является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) благодаря относительной простоте процесса и оборудования, а также экономии энергии и времени изготовления [8, 9]. Опыт синтеза металлокерамики на основе титана показал преимущества использования гранулированных смесей [10–14]. Синтез из гранулированных смесей обеспечивал стабилизацию

параметров горения для масштабирования процесса [10, 15], а продукты горения представляли собой слабо спеченные гранулы размера, близкого к исходным, которые легко дробились до микронных размеров [12]. С учетом аналогии в строении внешних электронных оболочек и химической активности Ti и Zr авторы предположили возможность получения порошка карбонитрида циркония из гранулированных смесей.

Для понимания механизма синтеза карбонитрида циркония методом СВС в проточном реакторе требуется разделить влияние реакции взаимодействия циркония с азотом и эффекты, вызванные тепломассопереносом за счет потока газа. Влияние тепломассопереноса на процесс синтеза позволяет получить исследования по горению смеси $Zr + 0.5C$ в потоке инертного газа, например аргона. Исходя из вышеизложенного, сформулируем следующие цели настоящей работы:

- экспериментально установить макрокинетические закономерности горения гранулированных смесей $Zr + 0.5C$ в потоке аргона;
- проанализировать полученные результаты с помощью известных теоретических моделей распространения фронта горения в гранулированных смесях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовались цирконий марки ПЦРК-1 (содержание частиц размером $<14 \text{ мкм}$ – 50 мас. %, $<38 \text{ мкм}$ – 90 мас. %), сажа П-803 ($1\text{--}2 \text{ мкм}$), аргон технический (99.993%).

Методика приготовления гранулированной смеси состава $Zr + 0.5C$ выглядит следующим образом. Предварительно исходная порошковая смесь перемешивается в смесителе гравитационного типа в течение 4 ч, а затем смешивается с 4%-ным раствором поливинилбутираля (ПВБ) в этиловом спирте.

Полученная масса протиралась через лабораторное сито с ячейкой 1.6 мм . Затем сформированные гранулы высушивались на воздухе в течение $10\text{--}12 \text{ ч}$ и рассеивались на вибросите для получения гранул необходимых размеров. Содержание ПВБ в сухой смеси не превышало 1 мас. %. В работе использовались гранулы фракции $0.6\text{--}1.6 \text{ мм}$, а в отдельных экспериментах для определения скорости горения вещества гранул – фракции $0.4\text{--}0.8$ и $1.4\text{--}2 \text{ мм}$. При расчетах за характерный размер гранул D принималось среднее арифметическое значение границ фракции: $1.1, 0.6, 1.7 \text{ мм}$ соответственно. Эксперименты по изучению закономерностей горения проводились на оригинальной установке (рис. 1).

Эксперименты выполнялись по следующей схеме: исследуемая смесь 11 засыпалась в реактор – вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр – 20 мм , высота – 90 мм , толщина стенок – 2 мм) – на подложку из металлической сетки с минеральной ватой (основа Al_2O_3) 12 . Для экспериментов в потоке аргона переключатель 9 устанавливался в положение II, после чего из баллона 1 через газовый редуктор осуществлялась подача аргона с фиксированным расходом или давлением. Тепловой импульс от вольфрамовой спирали 10 инициировал процесс горения на верхнем торце образца. Компьютер 14 посредством АЦП регистрировал данные от датчиков $3\text{--}8$ и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа 9 . Для исключения усадки негоревшей части засыпки и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продувался потоком аргона при перепаде давления 1 атм . Процесс горения записывался на цифровую видеокамеру 13 SONY FDR AX-700 (скорость съемки – $100\text{--}250 \text{ кадр/с}$). Средняя скорость видимого фронта горения определялась при покадровой обработке видеозаписей по данным трех-четырех экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышало 10% .

Для определения влияния примесных газов (ПГ) на скорость горения эксперименты проводились двумя различными способами (рис. 2): в

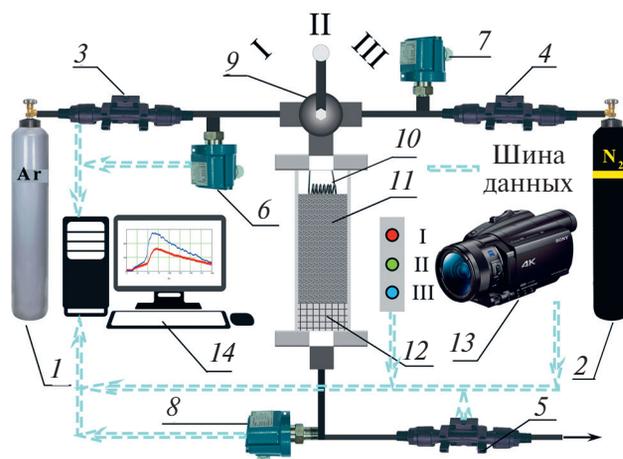


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргоном; 2 – баллон с азотом; 3, 4 – датчики расхода аргона и азота на входе; 5 – датчики расхода на выходе из реактора; 6, 7 – датчики давления газа на входе в реактор; 8 – датчик давления газа на выходе из реактора; 9 – переключатель газа (I – азот, II – аргон, III – подача перекрыта); 10 – вольфрамовая спираль; 11 – шихта; 12 – подложка; 13 – цифровая видеокамера; 14 – компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры.

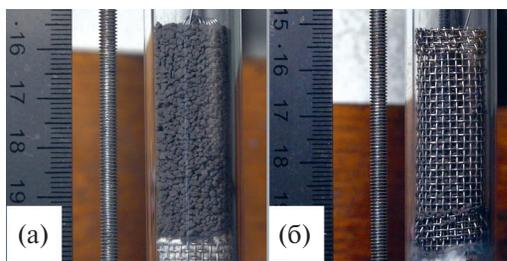


Рис. 2. Внешний вид исходной гранулированной шихты (а) в кварцевой трубке и в кварцевой трубке со вставкой из металлической сетки (б).

спутном режиме фильтрации ПГ и при отводе ПГ через боковую поверхность образца. Сравнение значений скоростей, полученных в этих экспериментах, позволяет количественно определить влияние ПГ на процесс горения. Для отвода ПГ через боковую поверхность образца гранулированная смесь помещалась внутрь вставки из металлической сетки, которая создавала зазор размером примерно 1.5 мм между стенкой кварцевой трубки и шихтой (рис. 2б). Такая организация процесса сжигания обеспечивает нивелирование влияния конвективного теплопереноса потоком газа на скорость распространения волн горения [14].

Распределение по размеру используемых порошковых материалов определялось на лазерном анализаторе Microsizer-201С. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза выполнялся на дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Дифрактограммы были получены в режиме ступенчатого сканирования в диапазоне углов 20° – 80° . Результаты анализировались по базе данных PDF-2. Адиабатическая температура горения смесей рассчитывалась с использованием программного комплекса THERMO¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение влияния примесных газов на скорость горения

Известно, что примесные газы, адсорбированные или растворенные в порошках исходных компонентов, а также продукты разложения ПВБ могут оказывать существенное влияние на скорость распространения фронта горения по гранулированным СВС-смесям [15, 16]. Для выяснения степени влияния ПГ на скорость горения были проведены эксперименты по горению гранулированной смеси $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ фракции 1.1 мм без внешнего потока газа. Эти предварительные эксперименты проводились двумя различными

способами: в спутном режиме фильтрации ПГ и при отводе ПГ через боковую поверхность образца. Эксперименты показали, что как при наличии, так и в отсутствие вставки из металлической сетки скорость горения оказалась одинаковой и составляла $U_0 = 22$ мм/с. Таким образом, наличие или отсутствие конвективного теплопереноса потоком примесного газа не оказывает заметного влияния на скорость горения шихты, что позволяет им пренебречь при анализе экспериментальных результатов.

Анализ горения гранулированных смесей $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ в потоке аргона

Скорости горения гранулированных смесей $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ в зависимости от объемного расхода аргона приведены на рис. 3. Видно, что при расходах Ar больше 300 л/ч происходит сильный рост скоростей горения. В интервале расхода аргона 0–1650 л/ч скорость горения возросла более чем в два раза – с 22 до 47 мм/с.

Ранее для анализа процесса горения гранулированных смесей использовались две модели: кондуктивная и конвективная [13]. Проверим, какая из этих моделей может объяснить экспериментальную зависимость (рис. 3, кривая 1) скорости горения системы $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ от потока аргона.

Механизмы горения гранулированных смесей. Из [11–13] известно, что механизмы горения гранулированных смесей на масштабе образца и отдельной гранулы отличаются. На масштабе образца гранулы являются физически выделенными реакционными ячейками, внутри которых горение смеси подобно горению порошкового образца. На масштабе гранулы горение реакционной смеси является конвективным за счет течения расплава, так как нивелировано влияние примесного газовойделения [17]. Ниже кондуктивным называется режим горения гранулированных образцов, при котором воспламенение следующей гранулы происходит после полно-

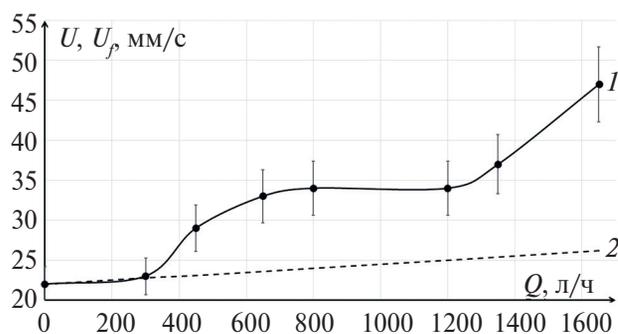


Рис. 3. Скорости горения гранулированной смеси $\text{Zr} + 0.5\text{C}$ в потоке аргона: 1 – эксперимент, 2 – расчеты по ТФГ.

¹ <http://www.ism.ac.ru/>

го сгорания предыдущей вследствие кондуктивной теплопередачи между гранулами. В рамках теории фильтрационного горения (ТФГ) основным механизмом увеличения скорости горения смесей в спутном потоке инертного газа является перенос тепла от сгоревших продуктов в зону горения.

В другом режиме, характеризующемся более высокой видимой скоростью фронта горения по сравнению с кондуктивным, волна воспламенения гранулированной смеси потоком газа распространяется по поверхности гранул [13, 14, 18]. Горячий газ воспламеняет следующую гранулу раньше, чем происходит полное сгорание предыдущей. Такой режим горения гранулированных образцов называется конвективным.

Анализ экспериментальных результатов в рамках ТФГ (кондуктивный механизм). В работе [19] по исследованию процессов горения гранулированных смесей Ti + xC в потоке аргона рост скорости горения был объяснен в рамках ТФГ [20]. Проверим возможность аналогичного объяснения экспериментальных данных для смеси Zr + 0.5C в спутном потоке аргона. В соответствии с ТФГ, зависимость скорости горения U_f от расхода газа можно представить в виде [19]

$$U_f = U_0 + c_g G_g / (c_s \rho_s), \quad (1)$$

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.

При расчетах использованы 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 $c(C) = 720$ [21], $c(Zr) = 274$ Дж/(кг К) [22]: $c_s = 317$ Дж/(кг К). Значения G_g определяются по измеренному объемному расходу аргона Q

$$G_g = Q \rho_g / S, \quad (2)$$

где $\rho_g = 1.78$ кг/м³ – плотность аргона (н.у.), $S = 2$ см² – площадь сечения кварцевой трубки. Результаты вычислений U_f по формуле (1) (оценка сверху) показаны на рис. 3 (кривая 2). Видно, что в рамках ТФГ невозможно объяснить наблюдаемый рост скорости горения при $Q > 300$ л/ч. Поэтому для объяснения экспериментальных результатов при спутном потоке аргона с $Q > 300$ л/ч используем подход, основанный на конвективной модели горения [13].

Анализ экспериментальных результатов в рамках модели конвективного горения. Проверим, возможна ли в исследуемых смесях реализация конвективного режима горения. Необходимым

условием для этого является выполнение неравенства [13]

$$D/U \ll t_h(D), \quad (3)$$

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

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

где a_c – коэффициент температуропроводности вещества гранул. Расчет по (4) для $D = 1.1$ мм, $a_c = 10^{-6}$ м²/с [23] дает $t_h = 0.3$ с, в то время как в потоке с 450 л/ч $D/U = 0.04$ с, при 1200 л/ч – 0.03 с и при 1650 л/ч – 0.02 с. Значит, для $Q > 300$ л/ч условие (3) выполняется и конвективный режим горения возможен. Для его реализации необходимо, чтобы скорость горения в конвективном режиме U_{conv} была больше, чем дают расчеты U_f по ТФГ при одинаковом расходе газа.

В стационарной волне конвективного горения имеет место следующее уравнение теплового баланса, связывающее скорость горения U_{conv} и удельный расход газа G_g [13]:

$$(T_g - T_{\text{ig}}) G_g c_g = (T_{\text{ig}} - T_0) U_{\text{conv}} \rho_s c_s 6H_0 / D, \quad (5)$$

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 находится по выражению

$$H_0 = a_c / U_{\text{in}}, \quad (6)$$

где U_{in} – скорость горения вещества внутри гранулы. После подстановки в (5) выражений для G_g и H_0 (2) и (6), получаем

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

Тогда выражение для U_{conv} имеет вид

$$U_{\text{conv}} = Q \frac{T_g - T_{\text{ig}}}{T_{\text{ig}} - T_0} \frac{c_g \rho_g}{\rho_s c_s} \frac{U_{\text{in}} D}{6a_c S}. \quad (7)$$

При расчете U_{conv} по (7) использованы следующие значения параметров: $T_g = 2400$ К (адиабатическая температура горения смеси), $T_0 = 300$ К. За T_{ig} принималась температура плавления циркония [20]: $T_{\text{ig}} = 2125$ К. Значения c_g , c_s , ρ_s , S те же, что при расчетах по формулам (1), (2).

Для определения U_{in} по методике работы [13] были проведены дополнительные эксперименты по горению смесей Zr + 0.5C без потока газа из гранул двух фракций с $D = 0.6$ и 1.7 мм. Эксперименты показали, что ско-

рость горения U_0 не зависела от размера гранул и была равна 22 мм/с, как и для фракции гранул с $D = 1.1$ мм. 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} :

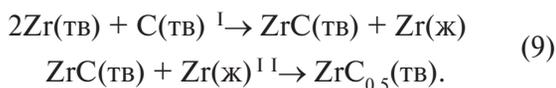
$$D/U = D/U_{in} + t_{ig},$$

получаем выражение, связывающее U_{in} и t_{ig} со скоростью горения гранулированной смеси U [13]:

$$U = U_{in}/(1 + U_{in}t_{ig}/D). \quad (8)$$

Из (8) следует, что для выполнения равенства скоростей горения при разном размере гранул второй член в круглых скобках должен равняться нулю, следовательно, $t_{ig} \approx 0$ с, а скорость горения вещества гранул $U_{in} = U = 22$ мм/с.

По-видимому, для данной гранулированной смеси реализуется такой механизм передачи горения между гранулами, когда расплав циркония перетекает из сгоревшей гранулы в несгоревшую и поджигает ее. В соответствии с [24] движущая сила растекания определяется разностью энергии адгезии, зависящей от теплового эффекта химической реакции, и когезии. Предположим, что при горении $Zr + 0.5C$ (по аналогии со смесью $Ti + 0.5C$ [10]) происходят последовательные превращения



В пользу предположения о таком стадийном превращении в волне горения свидетельствует значительная усадка сгоревших образцов в продольном направлении даже при небольшом перепаде давления аргона. Это указывает на низкую вязкость продуктов непосредственно после протекания реакции, т.е. на большое количество расплава.

В соответствии с (9), сразу после прохождения фронта горения по грануле реализуется только стадия I, поэтому существует достаточно жидкой фазы в виде расплава циркония, который в точках контакта может перетекать из сгоревшей гранулы в несгоревшую и, взаимодействуя с находящимся там углеродом, запускать фронт реакции. В соответствии с [24], движущую силу растекания обеспечивает экзотермическая реакция карбидообразования.

Зная U_{in} , можно по (7) рассчитать U_{conv} . Для самого большого расхода аргона, использованного в экспериментах, $Q = 1650$ л/ч, $U_{conv} = 2.5$ мм/с. Значение экспериментальной скорости горения для этого расхода аргона $U = 47$ мм/с более чем на порядок превышает полученную оценку, следовательно, расчеты по формуле (7) не объясня-

ют наблюдаемые скорости горения во всем диапазоне расходов газа.

Таким образом, экспериментальные значения скорости горения гранулированной смеси $Zr + 0.5C$ в потоке аргона с $Q > 300$ л/ч не удается описать в рамках кондуктивного или конвективного механизма распространения плоско-го фронта волны горения в однородном потоке инертного газа.

Влияние усадки образца на процесс фильтрации газа и структуру волны горения

При изучении продуктов горения была обнаружена усадка образцов как по длине, так и по диаметру при расходах газа $Q > 300$ л/ч. Величина усадки по длине варьировалась от 15% до 35% от исходной длины образца и была пропорциональна величине расхода аргона. Анализ видеозаписей процесса горения показал, что усадка образцов по длине происходит за фронтом горения. Значение усадки по диаметру образцов в диапазоне расходов аргона $300 \leq Q \leq 1650$ было примерно одинаковым и составляло около 10%.

Локализация участка образца, где происходит падение давления. Считая, что усадка по диаметру происходит в процессе горения, можно предположить, что основная часть потока аргона будет фильтроваться через образовавшийся зазор между горячими продуктами синтеза и стенками кварцевой трубки (рис. 4), так как там образуется область с меньшим гидравлическим сопротивлением. Тогда перепад давления на сгоревшей части шихты должен быть незначительным. Для проверки этого предположения были определены перепады давления аргона на исходном ΔP и горящем ΔP_c образце при различных расходах газа.

В связи с наличием в реакторе фильтра 12, предохраняющего датчики от загрязнения (см. рис. 1), величина ΔP определялась в два

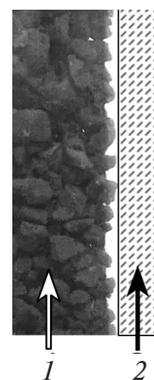


Рис. 4. Фотография гранулированной шихты на границе с кварцевой трубкой: 1 – гранулированная шихта с $D = 1.1$ мм, 2 – стенка кварцевой трубки.

этапа как разница в разности показаний датчиков 6 и 8 в потоке аргона с шихтой и без шихты. На первом шаге в экспериментальную установку помещалась кварцевая трубка с подложкой 12, но без шихты 11. Затем переключатель 9 переводился в положение II (подача Ar) и при значениях давления $P_1 \approx 1.5$ и 2 атм (датчик 6) фиксировались показания давления P_2 (датчик 8) и расхода газа Q (датчик 5). На следующем шаге кварцевая трубка снималась с установки, в нее насыпалась шихта с высотой засыпки 43 мм, после чего она устанавливалась обратно. Также проводился продув аргоном при давлениях $P_1 \approx 1.5$ и 2 атм. Перепад давления в исходной шихте ΔP , определенный как разница перепадов давления (значений $P_1 - P_2$) при наличии и в отсутствие шихты, не превышал 0.021 атм (таблица), что ниже точности используемых датчиков давления 0.03 атм. Это означает, что падение давления на исходной шихте крайне мало и в дальнейших расчетах им можно пренебречь.

Значения расхода и давления аргона в экспериментах по определению перепада давлений на гранулированной шихте

P_1 , атм	Условия	$P_1 - P_2$, атм	Q , л/ч
1.48	без шихты	0.178	753
	с шихтой	0.183	735
1.95	без шихты	0.357	1256
	с шихтой	0.378	1230

Оказалось, что в процессе горения перепад давлений на образце значительно увеличивается. На рис. 5 приведен экспериментально определенный диапазон изменения перепада давлений $\Delta P_c = (P_{c1} - P_{c2}) - (P_1 - P_2)$ на горящем образце при различных расходах аргона, где P_{c1} , P_{c2} – показания датчиков 6, 8 в процессе горения. Поскольку перепад давлений на исходной шихте фактически отсутствует, можно считать,

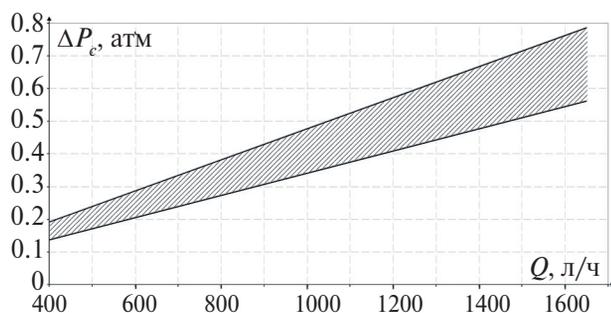


Рис. 5. Зависимость диапазона перепада давлений ΔP_c на горячих продуктах синтеза в процессе горения при различных расходах аргона.

что в процессе горения ΔP_c полностью локализован на сгоревшей и горящей частях шихты. Именно локализация такого значительного перепада давлений (до 0.7–0.8 атм) на горячих продуктах приводит к их усадке.

Если бы зазор между шихтой и стенками кварцевой трубки образовался в процессе горения, то в соответствии со сделанными выше предположениями перепад давления на сгоревшей части шихты должен быть незначительным. Однако эксперименты показали, что в процессе горения ΔP_c полностью локализован на сгоревшей и горящей частях шихты. Поэтому можно допустить, что зазор образуется после прохождения фронта горения. Следует учесть, что видеосъемка горения позволяет определить только скорость горения поверхностного слоя, но не дает ответа на вопрос, когда образуется зазор.

Для определения перепада давления на горящем образце при наличии зазора между образцом и кварцевой трубкой были дополнительно проведены эксперименты с гранулированной смесью $Zr + 0.5C$, помещенной во вставку из металлической сетки (см. рис. 26). Величина зазора между стенкой кварцевой трубки и шихтой была примерно 1.5 мм. Эксперименты проводились в спутном потоке аргона с расходом 1000 л/ч. Скорость горения составила 22 мм/с и была равна скорости горения в отсутствие потока газа, а перепад давлений аргона ΔP_c оказался равным 0.25 атм (ср. с данными таблицы). Таким образом, даже при наличии зазора между образцом и кварцевой трубкой в процессе горения фиксируется существенный перепад давлений.

Полученные результаты можно объяснить, учитывая особенности движения жидкости или газа в узком зазоре [25, 26]. Действительно, скорость движения газа v в узком зазоре описывается законом Дарси, т.е. пропорциональна градиенту давления

$$v = -(h^2/12\mu)(\partial p/\partial x). \quad (10)$$

Здесь v – скорость потока газа над поверхностью слоя порошка, h – половина толщины зазора, μ – динамическая вязкость, p – давление газа в зазоре, x – координата. Как следует из (10), при небольшой ширине зазора перепад давлений в горящем образце может быть значительным. Таким образом, можно сделать вывод, что образование зазора в процессе горения не противоречит наблюдаемому значительному перепаду давления на сгоревшей части шихты.

Механизм распространения волны горения с учетом неоднородности потока газа. Основываясь на полученных результатах, можно предложить следующий механизм распространения волны горения в гранулированных смесях $Zr + 0.5C$ в спутном потоке аргона. В исходной засыпке на

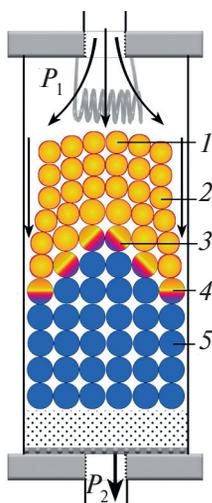


Рис. 6. Схематическое представление процесса горения гранулированных смесей в потоке аргона с образованием фингера: 1 – сгоревшие гранулы, 2 – сгоревшие гранулы в приповерхностном слое, 3 – горящие гранулы в центре образца, 4 – горящие гранулы в приповерхностном слое, 5 – исходная гранулированная смесь; стрелки – направление движения газа в реакторе.

границе между гранулированной шихтой и гладкой стенкой кварцевой трубки созданы более благоприятные условия для течения газа, чем в центре смеси (см. рис. 4), так как в приграничной зоне изменяется характер укладки гранул и могут образовываться небольшие пустоты.

После начала горения смеси в сгоревшей части шихты сильно возрастает сопротивление течению газа из-за усадки конденсированных продуктов. Следовательно, основной поток газа фильтруется вдоль стенок кварцевой трубки. В соответствии с ТФГ [27], это приводит к росту температуры и скорости горения гранул в приповерхностном слое и созданию градиента температур, направленного от края шихты к ее центру. Из-за наличия довольно большого количества жидкой фазы под действием сил поверхностного натяжения гранулы втягиваются в направлении более низкой температуры – к центру образца [28], что приводит к формированию зазора между шихтой и стенками кварцевой трубки и образованию так называемого фингера (рис. 6). Основываясь на вышесказанном, будем считать, что вдоль стенок кварцевой трубки распространяется видимый быстрый фронт горения, который инициирует реакцию в соседних слоях гранул и распространение фронта реакции к центру образца. Схематично процесс горения гранулированных смесей в потоке аргона на границе контакта шихты и кварцевой трубки представлен на рис. 6.

Ситуация, когда при спутной фильтрации газового компонента вместо плоского фронта возникают пальцеобразные структуры (fingering instabilities, фингеры), исследовалась теоретически и экспериментально в работах [29–31]. В [29] показано, что необходимым условием образования фингера является увеличение проницаемости продуктов взаимодействия окислителя, содержащегося в газе, с элементами пористой среды по сравнению с исходным пористым веществом. Расчеты, проведенные в [30], показали, что характеристики фингера, возникающего при потере устойчивости плоского фронта, значительно отличаются от предсказанных в [29]. Эксперименты по горению опилок в плоском канале в спутном потоке воздуха [31] показали, что при малой ширине канала фингер распространяется вдоль стенки, в противном случае «носик» фингера может двигаться вдоль осевой линии.

В настоящей работе удалось обнаружить образование фингера для гранулированной смеси $Zr + 0.5C$ в потоке аргона, которое не анализировалось теоретически и не изучалось экспериментально. Главное отличие от полученных ранее результатов [29–31] состоит в том, что в экспериментах использовался инертный газ, а распространение фронта горения происходило за счет реакции $Zr-C$. Появление градиента температур, направленного от края шихты к ее центру, и соответствующего ему градиента сил поверхностного натяжения обеспечивает неоднородное изменение проницаемости пористой среды в ходе горения.

Расчет скорости и температуры горения с учетом неоднородности потока газа. Пусть в процессе горения весь поток аргона протекает через образовавшийся вдоль стенок кварцевой трубки зазор, тогда по формулам (1) и (8) можно оценить скорости горения при образовании фингера. В соответствии с результатами эксперимента зазор составляет примерно 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 зазора $S_x = 0.382$ см².

Для конвективного режима горения, используя значение S_x в (7) вместо S , даже при максимальном потоке газа 1650 л/ч получаем $U_{conv} = 13.2$ мм/с. Значит, эта модель не объясняет полученную в экспериментах скорость горения при данном расходе газа, равную 47 мм/с.

Для фильтрационного режима горения результаты расчета скорости горения по формулам (1), (2) с использованием значения S_x вместо S показаны на рис. 7. Расчеты проводились для спутного потока аргона с $Q > 300$ л/ч.

Таким образом, именно результаты расчетов по ТФГ (рис. 7, линия 2) позволяют объяснить

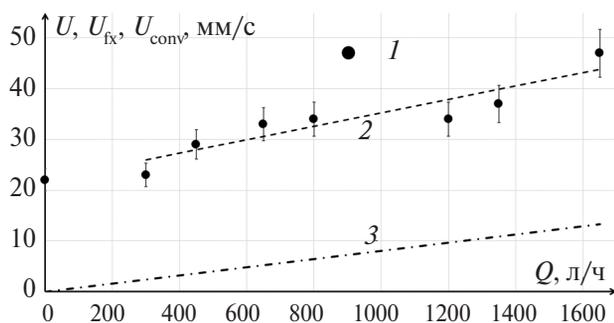


Рис. 7. Зависимость скорости горения гранулированной смеси $Zr + 0.5C$ в потоке аргона от объемного расхода газа: 1 – эксперимент; 2, 3 – расчеты при фильтрации газа через зазор площадью S_x : 2 – по (1), (2); 3 – по (8).

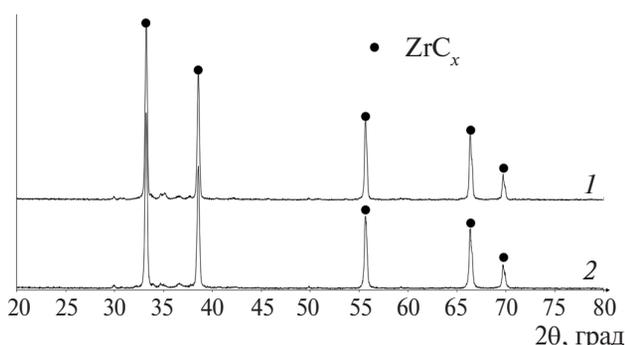


Рис. 8. Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированной смеси $Zr + 0.5C$ без потока газа (1) и в потоке аргона с 1000 л/ч (2).

экспериментальные данные и понять причину значительного роста скорости горения при увеличении расхода газа.

Согласно ТФГ, увеличение удельного расхода инертного газа через пористую среду приводит к росту не только скорости горения, но и температуры в зоне реакции T_f . Согласно [27], T_f определяется выражением (оценка сверху)

$$T_f = T_0 + \frac{q}{c_s} \left(1 - \frac{1}{U} \frac{c_g G_g}{\rho_s c_s} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где q – тепловой эффект реакции, U – экспериментальная скорость горения, T_0 – температура исходного вещества. Значения остальных параметров те же, что при расчетах по формулам (1), (2).

Адиабатическая температура горения смеси $Zr + 0.5C$ при $T_0 = 300$ К составляет ~ 2400 К. Следовательно, отношение $q/c_s = 2100$ К. Если весь поток газа идет через зазор, для расхода аргона 800 л/ч $U = 34$ мм/с (рис. 7), формула (11) дает $T_f = 3400$ К (оценка сверху), что на 1000 К

превышает температуру в отсутствие спутного потока газа.

Следовательно, при протекании аргона через зазор в поверхностном слое гранул достигается более высокая температура, чем в слоях, расположенных ближе к центру засыпки. Поэтому создается градиент температур в радиальном направлении, приводящий к градиенту поверхностного натяжения [28], который и обеспечивает втягивание поверхностного слоя гранул внутрь образца.

Таким образом, проведенные расчеты позволяют непротиворечиво объяснить наблюдаемый рост скорости горения при увеличении расхода газа, что подтверждает предложенный механизм распространения фронта реакции.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов

Рентгенограммы продуктов горения приведены на рис. 8. Видно, что наличие или отсутствие потока аргона, неоднородности потока спутного газа, неустойчивости фронта горения и фингера не оказывают влияния на фазовый состав продуктов синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что примесное газовыделение не влияет на скорость горения гранулированных смесей $Zr + 0.5C$.

Определена зависимость скорости горения гранулированной смеси от расхода аргона.

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

Экспериментально измерена зависимость падения давления аргона на исходном и горящем образцах от расхода газа и показано, что в процессе горения изменение давления газа полностью локализовано на сторевшей и горящей частях шихты даже при наличии зазора между образцом и стенками реактора (кварцевой трубки).

Экспериментально выявлен новый режим горения гранулированной смеси системы $Zr - 0.5C$ в потоке аргона, характеризующийся усадкой образца в продольном и поперечном направлениях.

Предложен механизм распространения волны горения в системе $Zr + 0.5C$ в потоке инертного газа, учитывающий неоднородность проницаемости гранулированной шихты и образование фингера в пристеночной области.

В рамках предложенного механизма экспериментальные скорости горения описываются теорией фильтрационного горения.

Исследование проводилось с использованием оборудования Распределенного центра пользователей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИСМПМ РАН (номер государственной регистрации 122032900050-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harrison R.W., Lee W.E. Processing and Properties of ZrC, ZrN, and ZrCN Ceramics: A Review // *Advances in Applied Ceramics*. 2016. V. 115. № 5. P. 294.
- Ul-Hamid A. Microstructure, Properties, and Applications of Zr–Carbide, Zr–Nitride, and Zr–Carbide Nitride Coatings – A Review // *Materials Advances*. 2020. V. 1. P. 1012.
- Mathur S., Altmayer J., Shen H. Nanostructured ZrO₂ and Zr–C–N Coatings from Chemical Vapor Deposition of Metal–Organic Precursors // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2004. Bd. 630. Hf. 12. S. 2042.
- Braic M., Braic V., Balaceanu M. et al. Structure and Properties of Zr/ZrCN Coatings Deposited by Cathodic Arc Method // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V. 126. № 3. P. 818.
- Harrison R., Ridd O., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Thermophysical Characterization of ZrC_xN_y Ceramics Fabricated via Carbothermic Reduction–Nitridation // *J. Nuclear Materials*. 2014. V. 454. № 1–3. P. 46.
- Clavería I., Lostalé A., Fernández A. et al. Enhancement of Tribological Behavior of Rolling Bearings by Applying a Multilayer ZrN/ZrCN Coating // *Coatings*. 2019. V. 9. № 7. P. 434.
- Frank F., Tkadletz M., Czettel C., Schalk N. Microstructure and Mechanical Properties of ZrN, ZrCN, and ZrC Coatings Grown by Chemical Vapor Deposition // *Coatings*. 2021. V. 11. № 5. P. 491.
- Касимцев А.В., Юдин С.Н., Шуйцев А.В. и др. О возможности синтеза карбонитрида циркония при температуре 1200°C // *Тенденции развития науки и образования*. 2017. Т. 31. № 1. С. 46.
- Fernandes J.C., Amaral P.M., Rosa L.G. et al. X-ray Diffraction Characterization of Carbide and Carbonitride of Ti and Zr Prepared Through Reaction between Metal Powders and Carbon Powders (Graphitic or Amorphous) in a Solar Furnace // *Int. J. Refractory Metals Hard Materials*. 1999. V. 17. № 6. P. 437.
- Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А. Исследование закономерностей горения гранулированной смеси Ti + 0.5C в потоке инертного газа // *Хим. физика*. 2013. Т. 32. № 6. С. 61.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. и др. Фазовый состав и структура продуктов синтеза карбида титана с никелевой связкой // *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55. № 11. С. 1169.
- Vorotilo S., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Abzalov N.I., Kovalev I.D., Lisina T.G., Zaitsev A.A. (Ti, Cr)C-based Cermets with Varied NiCr Binder Content via Elemental SHS for Perspective Cutting Tools // *Crystals*. 2020. V. 10. P. 412.
- Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси Ti + C + xNi // *Хим. физика*. 2021. Т. 40. № 3. С. 23.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И. Режимы горения гранулированной смеси Ti + C при различном содержании газифицирующейся добавки // *ФГВ*. 2021. Т. 57. № 3. С. 88.
- Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. Granulation as a Tool for Stabilization of SHS Reactions // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2017. V. 26. № 2. P. 134.
- Кочетов Н.А., Вадченко С.Г. Влияние времени механической активации смеси Ti + 2B на горение цилиндрических и ленточных образцов // *ФГВ*. 2015. Т. 51. № 4. С. 77.
- Сеплярский Б.С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // *ДАН*. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И. Экспериментально-теоретическое определение коэффициента межфазового теплообмена при горении гранулированной СВС-смеси в потоке газа // *ТВТ*. 2022. Т. 60. № 1. С. 81.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. Исследование закономерностей горения порошковых и гранулированных составов Ti + xC (x > 0.5) в слутном потоке газа // *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 9. С. 23.
- Рогачев А.М., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов. Введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012. 400 с.
- Шелудяк Ю.В., Кашипов Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем: Спр. М.: НПО Информ ТЭИ, 1992.
- Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1985.
- Зенин А.А., Мерджанов А.Г., Нерсисян Г.А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // *ФГВ*. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
- Мерджанов А.Г., Рогачев А.С., Мукасьян А.С., Хусид Б.М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // *ФГВ*. 1990. Т. 26. № 1. С. 104.

25. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Дрофа, 2003.
26. *Костин С.В., Кришеник П.М., Шкадинский К.Г.* Экспериментальное исследование режима неоднородного фильтрационного горения // ФГВ. 2014. Т. 50. № 1. С. 49.
27. *Мержанов А.Г., Мукасян А.С., Постников С.В.* Гидравлический эффект в процессах безгазового горения // ДАН. 1995. Т. 343. № 3. Р. 340.
28. *Прокофьев В.Г., Смоляков В.К.* Термокапиллярная конвекция в волне безгазового горения // ФГВ. 2019. Т. 55. № 1. С. 100.
29. *Aldushin A.P., Matkowsky B.J.* Instabilities, Fingering and the Saffman–Taylor Problem in Filtration Combustion // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 133. № 4. P. 293.
30. *Алдушин А.П., Ивлева Т.П.* Моделирование гидродинамической неустойчивости фильтрационного режима распространения фронта горения в пористой среде // ФГВ. 2015. Т. 51. № 1. С. 125.
31. *Алдушин А.П., Браверман Б.Ш.* Проблема Саффмана–Тэйлора в фильтрационном горении // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 47.