

УДК 536.46

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ Ti–C–B

© 2024 г. Д. С. Васильев<sup>1\*</sup>, Р. А. Кочетков<sup>1</sup>, Б. С. Сеплярский<sup>1\*\*</sup><sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: d.s.vasilyev@mail.ru

\*\*E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 16.02.2023

После доработки 06.06.2023

Принята к публикации 20.06.2023

Проведены экспериментальные исследования закономерностей горения тройной системы  $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$  насыпной плотности в порошковом и гранулированном виде, применяемой для синтеза композитной керамики  $\text{TiC}-\text{TiB}_2$ . В работе показано, что зависимость скорости горения порошковой смеси от содержания  $\text{Ti} + 2\text{B}$  имеет немонотонный характер, что связано с влиянием примесного газовойделения на процесс горения. В гранулированной системе, где влияние примесного газа минимизировано, получена монотонная зависимость, имеющая два характерных участка. Для гранулированной смеси увеличение содержания  $(\text{Ti} + 2\text{B}) > 60$  мас. % приводит к смене кондуктивного режима горения на конвективный, сопровождающийся резким увеличением скорости горения. Для кондуктивного режима горения определена скорость горения вещества внутри гранулы и время передачи горения от гранулы к грануле, что позволило оценить тормозящее влияние примесного газовойделения на скорость горения порошковых смесей различного состава. Для конвективного режима горения показано, что уменьшение содержания газифицирующей добавки в смеси (грануляция этиловым спиртом) приводит к неожиданному результату – увеличению скорости горения. Для составов с содержанием  $(\text{Ti} + 2\text{B}) > 60$  мас. % впервые определена скорость горения при встречной фильтрации примесных газов, что позволило оценить рост скорости фронта по теории фильтрационного горения. Согласно результатам рентгенофазового анализа продукты горения всех составов содержат только две основные фазы:  $\text{TiC}$  и  $\text{TiB}_2$ .

*Ключевые слова:* закономерности горения, система  $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$ , гранулирование, кондуктивный и конвективный режимы, примесное газовойделение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

DOI: 10.31857/S0207401X24040077 EDN: VELQTT

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие и исследование процессов синтеза сложных порошковых композиций приобретает особый смысл, поскольку помимо традиционных методов получения объемных изделий огромное внимание уделяется развитию аддитивных технологий [1–3]. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет синтезировать композиционные порошковые материалы в широком диапазоне составов, которые затруднительно получать другими методами [4]. Однако методу СВС присущ ряд технологических проблем, одной из которых является нестабильность процесса горения и невоспроизводимость свойств получаемых мате-

риалов [4–6]. В рамках конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ) было показано, что критически важным параметром, влияющим на процесс горения и стабильность свойств материалов, получаемых методом СВС, является примесное газовойделение [7–9]. Оказалось, что даже небольшое содержание примесных газов (ПГ) в смеси (около 1–2 мас. %), может приводить к смене режима горения и, как следствие, изменению свойств получаемого материала [10]. Эффективным методом дегазации порошковой шихты является термовакуумная обработка [11–13]. Альтернативный способ уменьшить (нивелировать) влияние примесных газов – процесс грануляции. Гранулирование порошковой шихты способствует увеличению пористости и газопрони-

нищаемости, что позволяет нивелировать влияние газа, воздействующего на слой жидкого расплава, на физическом уровне [14, 15].

Перспективным направлением, с точки зрения получения керамо-матричных композиционных порошковых материалов методом СВС, является синтез в карбидно-боридных системах переходных металлов, поскольку такие системы признаны подходящими для различных технологических применений благодаря превосходному сочетанию их механических и электрических свойств, а также хорошей стойкости к коррозии и окислению при высоких температурах [16]. Хорошо известным примером является система  $TiC-TiB_2$ , которая относится к классу материалов под названием СТИМ (16/3) [17]. Эта система разработана для изготовления режущих пластин с невозобновляемыми режущими кромками (не требующими заточки). Благодаря тому, что исходные порошки  $Ti-C-B$  в режиме горения образуют эвтектический твердый раствор, конечные изделия характеризуются однородной структурой и минимальной пористостью, что позволяет достичь максимальной прочности на изгиб [18]. Также известно, что потенциальными областями применения композитов системы  $TiC-TiB_2$  являются высокотемпературные конструкционные компоненты в теплообменниках и двигателях, износостойкие детали в режущих инструментах и штампах, несструктурные применения, такие как настенная плитка в реакторах ядерного синтеза, катоды в ячейках Холла-Эро и испарительные элементы в установках вакуумного осаждения металла, а также покрытия для износостойких и коррозионностойких компонентов [19–22].

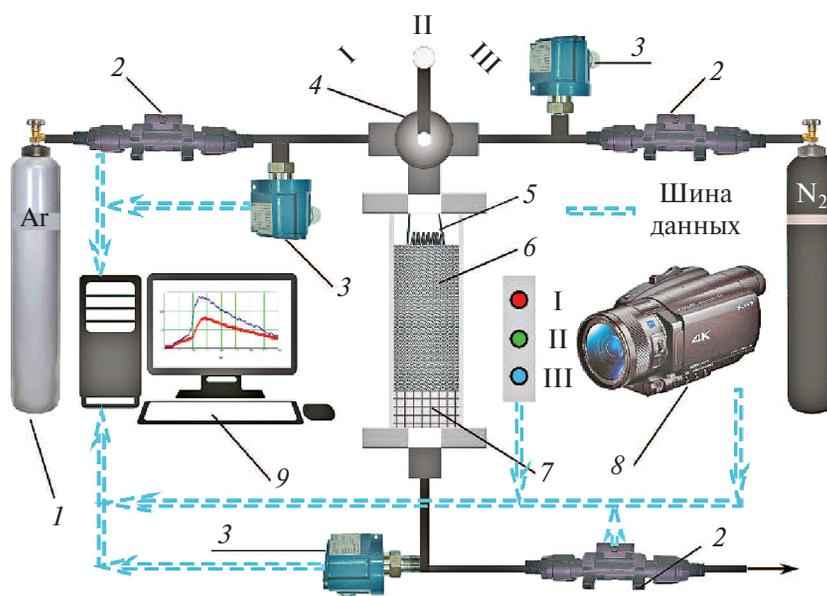
Анализ научной литературы показал, что работ по изучению закономерностей горения системы  $Ti-C-B$  немного [23, 24]. В работе [23] изучался химический и фазовый состав продуктов горения тройной системы  $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$  в широком диапазоне изменения  $x$ , а также зависимость скорости горения от состава. Кривая зависимости скорости горения от состава компонентов имеет выраженный минимум в точке, соответствующей составу  $70\%(Ti + C) - 30\%(Ti + 2B)$ . В рамках теоретических представлений, основанных на кондуктивном механизме передачи тепла в волне горения, объяснить наличие минимума скорости горения изучаемой системы авторам не удалось.

В работе [24] исследовались закономерности той же самой системы  $-(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$ . Авторы также наблюдали минимум значения скорости фронта горения, но уже для состава  $60\%(Ti + C) - 40\%(Ti + 2B)$ . Чтобы объяснить такой результат, в ряде экспериментов авторы заменяли аморфный углерод (сажу) и бор на их кристаллические модификации. Исследователи пришли к выводу, что важный вклад при изучении закономерностей горения этой системы вносит стадийность процесса тепловыделения взаимодействия  $(Ti + C)$  и  $(Ti + 2B)$ . Предполагалось, что одна из реакций происходит за видимым фронтом горения, поэтому скорость определялась не суммарным тепловыделением двух реакций, а только той, которая являлась ведущей, вследствие чего скорость горения падала. Однако остался невыясненным вопрос, как добавка более быстрого состава  $(Ti + 2B)$  к  $(Ti + C)$  приводила к уменьшению скорости горения.

Авторы работы [25] выдвинули гипотезу о существовании универсального эффекта снижения скорости горения (минимума) для систем  $2M + aX + bY = MX_a + MY_b$ , где  $M$  – металлический реагент ( $Ti, Zr, Hf, N$  и т.д.), а  $X$  и  $Y$  – реагенты, которые образуют прочную связь с  $M$  и обладают слабой реакционной способностью по отношению друг к другу (например,  $C-Si, C-B, C-Al, Si-B, B-Al$  и др.).

Цели настоящей работы следующие:

- экспериментально установить зависимость скорости горения от содержания  $Ti + 2B$  для порошковой и гранулированной смеси  $Ti-C-B$  насыпной плотности при различной организации процесса сжигания;
- количественно оценить влияние примесных газов на скорость горения порошковых смесей при изменении содержания  $Ti + 2B$ ;
- расширить представления о закономерностях горения, макроструктуре и фазовом составе продуктов синтеза порошковых и гранулированных смесей  $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$  при одновременном варьировании содержания  $Ti + 2B$  и поливинилбутираля (ПВБ) в смеси, а также направления фильтрации примесных газов.



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

## 2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные об используемых в работе полидисперсных порошках представлены в табл. 1.

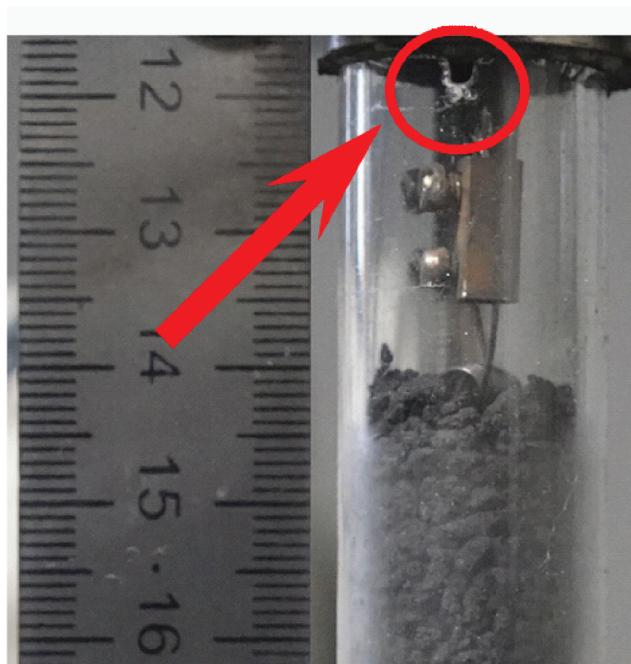
Гранулирование составов проводилось следующим образом. Исходную порошковую смесь составов  $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$ , где  $x = 20; 30; 40; 60; 80; 90; 100$  мас. %, предварительно перемешивали в течение 4 ч в смесителе гравитационного типа. В качестве мелящих тел использовали стальные шары диаметром 10 мм, соотношение масс порошковой засыпки и мелящих тел составляло 1:1. Затем порошковую смесь смешивали с жидким связующим компонентом, в качестве которого использовали: 1) 4%-ный раствор ПВБ в этиловом спирте; 2) 95%-ный технический этиловый спирт. Полученную пастообразную массу протирали через лабораторное сито с размером ячейки 1.6 мм. Далее гранулы высушивали на воздухе в течение 10–12 ч и просеивали на вибросите. В работе использовали гранулы двух фракций: 0.4–0.8 и 1.4–2 мм. Отметим, что при гранулировании этиловым спиртом гранулы получаются достаточно хрупкие и требуют аккуратного обращения.

Исследование закономерностей горения в процессе синтеза продуктов осуществляли на экспериментальной лабораторной установке, представленной на рис. 1 [26]. Порошковую и гранулиро-

Таблица 1. Порошковые материалы

Материал	Марка	Размер частиц, мкм	
		до 50 мас. %	до 90 мас. %
Ti	ПТМ	< 105	< 169
C (сажа)	П-803	< 2.5	< 4
B (аморфный)	Б-99А	< 2.35	< 13

ванную смеси засыпали в кварцевую трубку, в один конец которой предварительно была вставлена металлическая сетка со слоем минеральной ваты ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) толщиной 2–3 мм. Далее кварцевую трубку закрепляли между двух уплотнительных элементов из термостойкой резины, что позволяло избежать влияния окружающей среды на процесс горения. Перед каждым экспериментом образцы продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм, что позволяло избежать усадки в процессе горения. Зажигание осуществляли с верхнего торца образца, пропуская электрический ток через вольфрамовую спираль. Основную серию экспериментов проводили в спутном режиме фильтрации примесных газов. При спутном режиме фильтрации выход ПГ, выделяющегося в процессе горения, осуществляется в направлении распространения фронта горения. Такая организация процесса горения обеспечивается технологическим отверстием в нижнем уплотнительном элементе (прокладке).



**Рис. 2.** Внешний вид верхней части кварцевой трубки с отверстием для реализации встречного потока примесного газа при горении гранулированных смесей.

Отдельные эксперименты проводили во встречном потоке ПГ (по ходу изложения такие эксперименты будут дополнительно отмечены). Чтобы реализовать встречный поток ПГ (фильтрация газа осуществляется навстречу распространению фронта горения) в нижнем торце установки выход газа был заблокирован сплошной прокладкой. Для свободного выхода ПГ в верхней части кварцевой трубки были сделаны три пропила длиной 2–3 мм (рис. 2). Отметим, что такую методику эксперимента использовали только для гранулированных смесей.

Процесс горения записывали на цифровую видеокамеру SONY FDR AX-700 (скорость съемки – 100–250 кадров/с). При последующей

покадровой обработке видеозаписей определяли скорость видимого фронта горения.

В отдельных экспериментах проводили измерение максимальной температуры горения порошковых смесей насыпной плотности термометрическим методом (вольфрам-рениевые термопары ВР 5/20, толщина спая – 200 мкм). Для этого шихту помещали в бумажный стаканчик того же диаметра, что и диаметр кварцевой трубки.

Значения скоростей горения являются средними по данным 3–4 экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10%.

Распределение частиц порошковых материалов по размеру определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201С. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов синтеза определяли на дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Россия) в монохроматическом  $\text{Cu}(K_{\alpha})$ -излучении. Дифрактограммы были получены в режиме ступенчатого сканирования в диапазоне углов  $20^{\circ}$ – $80^{\circ}$ . Результаты анализировали по базе данных PDF-2. Адиабатическую температуру горения смесей рассчитывали, используя программный комплекс THERMO (<http://www.ism.ac.ru/>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение закономерностей горения системы  $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$  проводили для составов, представленных в табл. 2. Также в табл. 2 представлены расчетные ( $T_{ad}$ ) и экспериментальные ( $T_c$ ) значения температуры горения, значения скорости горения порошковых смесей ( $u_p$ ). Видеосъемка показала, что горение всех исследованных порошковых и гранулированных смесей происходит в стационарном режиме. Фронт

**Таблица 2.** Составы исходных смесей, расчетные и экспериментальные значения температуры горения некоторых составов, значения скорости горения порошковых смесей и их насыпная плотность ( $\rho$ )

Состав	Ti, %	C, %	B, %	$T_{ad}$ , К	$T_c$ , К	$u_p$ , мм/с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
(Ti + C)	79.9	20.1	–	3290	2720	8	1.25
20(Ti + 2B)	77.7	16	6.3	3190	–	13	1.23
30(Ti + 2B)	76.7	14	9.3			20	1.16
40(Ti + 2B)	75.5	12	12.5			15.5	1.1
60(Ti + 2B)	73.3	8	18.7		2630	17.5	1.12
80(Ti + 2B)	71.1	4	24.9		–	13	1
90(Ti + 2B)	69.9	2	28.1			23	1.03
(Ti + 2B)	68.8	–	31.12			3190	2800

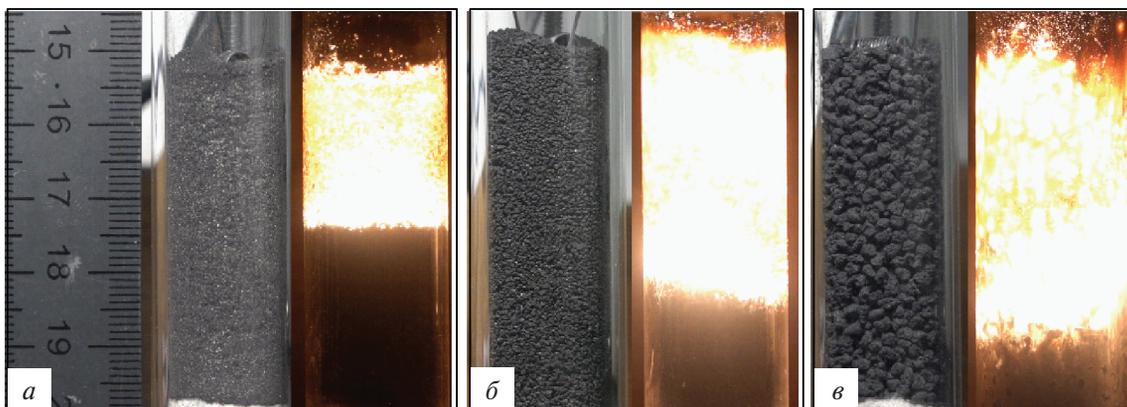


Рис. 3. Внешний вид исходной смеси и кадры горения: порошковой (а) и гранулированных смесей двух фракций: 0.4–0.8 (б) и 1.4–2 мм (в).

горения – плоский, что позволяет достоверно определить скорость горения. В качестве примера на рис. 3 приведены фотографии горения смеси состава (Ti + 2B). Горение смесей других составов выглядит подобным образом.

Для краткости изложения далее по тексту исходные составы будем характеризовать по массовому содержанию Ti + 2B, исключением будут лишь составы 100%(Ti + C) и 100%(Ti + 2B), которые будут обозначены как (Ti + C) и (Ti + 2B) соответственно (например, состав 80%(Ti + C) – 20%(Ti + 2B) будет иметь обозначение 20(Ti + 2B).

На рис. 4 представлен график зависимости скорости горения порошковых и гранулированных смесей от массового содержания Ti + 2B. Из полученных результатов видно, что скорость горения гранулированных смесей независимо от размеров гранул больше, чем порошковых. Крупные гранулы (1.4–2 мм) всех составов имеют скорость горения выше в сравнении с мелкими гранулами (0.4–0.8 мм).

Рассмотрим более подробно горение порошковой смеси. В табл. 2 представлены значения температур ( $T_{ad}$ ) и ( $T_c$ ) горения составов (Ti + C), (Ti + 2B) и 60(Ti + 2B). Оказалось, что экспериментальные температуры горения для разных составов отличаются незначительно, поэтому фактор влияния температуры на скорость горения не может быть определяющим. Результаты РФА показали, что продукты горения состоят из двух фаз: TiC и TiB<sub>2</sub>, что соответствует результатам расчетов по программе THERMO.

Увеличение содержания Ti + 2B в порошковой смеси дает прибавку к скорости горения относительно смеси (Ti + C) во всем изученном диапа-

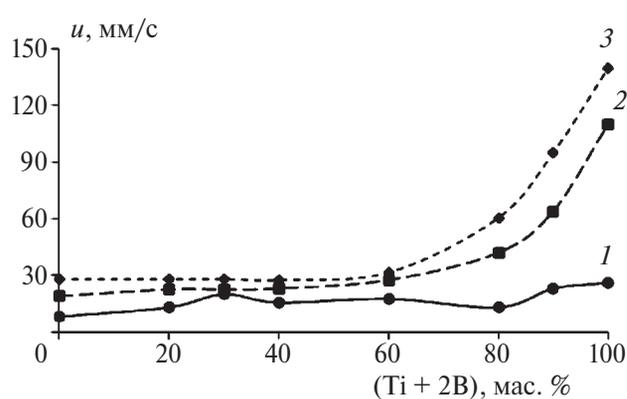


Рис. 4. Зависимости скорости горения порошковой (1) и гранулированных смесей мелких 0.4–0.8 (2) и крупных 1.4–2 мм (3) от массового содержания Ti + 2B.

зоне, однако зависимость скорости горения от содержания Ti + 2B имеет немонотонный характер. Из литературных данных известно, что при горении смеси (Ti + C) выделяется 20–40 см<sup>3</sup>/г ПГ [10], а в системе (Ti + 2B) выделяется около 80–100 см<sup>3</sup>/г [27]. При этом более 90% объема ПГ приходится на водород [7, 28]. Следовательно, увеличение содержания Ti + 2B приводит к увеличению количества ПГ в общей смеси. Для объяснения влияния ПГ на закономерности горения в гетерогенных порошковых системах используем ККМГ [14, 15]. В соответствии с ККМГ распространение фронта волны горения в порошковой смеси определяется движением расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления ПГ перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а за фронтом – к ее увеличению. Однако учесть влияние ПГ в порошковой смеси на скорость

горения не представляется возможным, так как неизвестно количество газа, выделяющегося перед и за фронтом горения. Поэтому описать с единых позиций зависимость скорости горения от массового содержания  $Ti + 2B$  для порошковых смесей не удастся. Как было сказано выше, исключить влияние примесного газа можно либо путем термовакуумной обработки, либо гранулированием порошковой шихты.

Перейдем к анализу зависимостей горения гранулированных смесей от массового содержания  $Ti + 2B$  (рис. 4). Переход от порошковой смеси насыпной плотности к гранулированной среде приводит к кардинальному изменению характера зависимости скорости горения от содержания  $Ti + 2B$ . Во-первых, эта зависимость имеет монотонный характер; во-вторых, весь диапазон изменения массового содержания  $Ti + 2B$  можно разделить на два характерных участка: 1)  $(Ti + 2B) < 60$  мас. %, скорость горения изменяется незначительно (от 28 до 31 мм/с); 2)  $(Ti + 2B) > 60$  мас. %, скорость горения значительно возрастает. Скорость горения крупных гранул (1.4–2 мм) для состава  $(Ti + 2B)$  в 5 раз больше, чем для состава  $(Ti + C)$ , а скорость горения мелких гранул (0.4–0.8 мм) этих составов больше в среднем в 6 раз. Однако практически весь диапазон изменения скоростей горения сосредоточен в интервале  $(Ti + 2B) > 60$  мас. %.

В работе [29] было показано, что в эксперименте, проведенном в таких же условиях, при использовании таких же порошков титана и сажи и той же методики получения гранул гранулированная смесь  $(Ti + C)$  горит по кондуктивному механизму. Следовательно, можно утверждать, что в диапазоне  $(Ti + 2B) < 60$  мас. % реализуется кондуктивный механизм горения (передача тепла от гранулы к грануле происходит за счет теплопроводности). Дополнительные доказательства реализации кондуктивного механизма горения при  $(Ti + 2B) < 60$  мас. % будут получены при сравнении скоростей горения в спутном и встречном режимах фильтрации примесного газа. Правоммерно предположить, что в диапазоне  $(Ti + 2B) > 60$  мас. % наблюдается переход к конвективному режиму горения. В этом режиме поток газа поджигает с поверхности гранулы, обеспечивая более высокую скорость горения, которая значительно превышает оценки по теории фильтрационного горения [30, 31]. В работе [30] конвективный ре-

жим был обнаружен при горении гранулированной смеси  $(Ti + C) + xNi$  в отсутствие внешнего потока газа, а в работе [31] установлен факт существования конвективного режима горения смесей  $Ti + xC$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ ) в потоке активного газа.

Для кондуктивного режима горения гранулированной смеси  $((Ti + 2B) < 60$  мас. %) известно [26], что процессы сгорания вещества внутри гранулы и порошковой смеси насыпной плотности являются качественно схожими, поскольку размер гранулы значительно больше размера исходных порошковых частиц. Отвод примесных газов в гранулах в сравнении с порошковой засыпкой облегчен, во-первых, из-за более высокой газопроницаемости гранулированной смеси, а во-вторых, из-за небольшого размера самой гранулы (так как длина зоны фильтрации газа не превышает половину диаметра гранулы). Поэтому корректно рассматривать скорость сгорания вещества внутри гранулы как скорость горения порошковой засыпки без влияния примесного газа. В процессе горения гранулы не изменялись в размерах и не спекались между собой, а следовательно, можно предполагать, что передача тепла между гранулами осуществляется по кондуктивному механизму. Тогда, следуя изложенному в работе [29], предположим, что для смесей определенного состава скорость сгорания вещества гранул ( $v_{com}$ ) и время передачи горения от гранулы к грануле ( $t_{ig}$ ) одинаковы для гранул разных размеров. Проверим выполнение следующего условия, необходимого для применения такого подхода:

$$h < D, \quad (1)$$

где  $h$  – глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения,  $D$  – характерный диаметр гранулы (принимали как среднее арифметическое значений, соответствующих границам фракции, для мелких гранул  $D = 0.6$  мм, для крупных  $D = 1.7$  мм). Значение  $h$  можно рассчитать по теории теплопроводности:

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

где  $a_c$  – коэффициент температуропроводности гранулы ( $a_c = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с [32]),  $t_{ig}$  – время передачи горения от гранулы к грануле.

Из физических соображений ясно, что время передачи тепла от гранулы к грануле меньше, чем экспериментально определяемое полное время сгорания гранулы –  $t_b$ :

Таблица 3. Экспериментальные значения насыпной плотности гранулированной смеси  $\rho_s$ , скорости горения порошковых и гранулированных составов и результаты расчета  $v_{com}$ ,  $t_{ig}$ ,  $v_{com}/u_p$ 

Состав	$\rho_s$ , г/см <sup>3</sup>	$u_p$ , мм/с	$u$ ( $D = 0.6$ мм), мм/с	$u$ ( $D = 1.7$ мм), мм/с	$v_{com}$ , мм/с	$t_{ig}$ , мс	$v_{com}/u_p$
(Ti + C)	0.86	8	19	28	38	16	4.75
20(Ti + 2B)	0.85	13	22.5	28	32	8	2.46
30(Ti + 2B)	0.86	20	22.5	28	32	8	1.6
40(Ti + 2B)	0.87	15.5	23	27.5	31	6.5	2
60(Ti + 2B)	0.86	17.5	27.5	31.5	34	4.3	1.94

$$t_{ig} \leq t_b = D/u, \quad (3)$$

где  $u$  – экспериментальная скорость горения гранулированной смеси. Для оценки сверху глубины прогрева гранулы к моменту воспламенения приравняем  $t_{ig} = t_b$ .

Расчеты по формулам (2) и (3) показывают, что глубина зоны прогрева мелких гранул (0.4–0.8 мм) для составов (Ti + C) и 60(Ti + 2B) составляет 0.18 и 0.15 мм, а крупных гранул – 0.25 и 0.23 мм соответственно (оценки сверху). Следовательно, условие (1) выполняется для гранул обоих размеров. Это неравенство позволяет рассматривать прогрев гранул до момента воспламенения как прогрев полубесконечного тела и считать время  $t_{ig}$  передачи горения между гранулами одинаковым для гранул разных размеров. Из неравенства (1) также следует, что распространение фронта горения внутри гранул в основном идет по непрогретому веществу, поэтому скорость горения вещества внутри гранулы,  $v_{com}$ , 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,  $t_{ig}$ :

$$t_b = t_{com} + t_{ig}. \quad (4)$$

После подстановки  $t_b$  из (3) в формулу (4) и замены  $t_{com} = D/v_{com}$  получаем выражение, связывающее экспериментальное значение скорости горения гранулированной смеси,  $u$ , с  $v_{com}$  и  $t_{ig}$ :

$$u = v_{com} / (1 + v_{com} t_{ig} / D). \quad (5)$$

При последовательной подстановке в выражение (5) значений  $D$  и  $u$  для двух фракций гранул имеем систему уравнений с двумя неизвестными.

Для расчетов была получена система уравнений, связывающая искомые значения  $v_{com}$  и  $t_{ig}$

с экспериментальными скоростями горения для двух фракций,  $u_1$  и  $u_2$ , одного состава:

$$\begin{cases} u_1 = \frac{v_{com} d_1}{(d_1 + v_{com} t_{ig})}, \\ u_2 = \frac{v_{com} d_2}{(d_2 + v_{com} t_{ig})}. \end{cases} \quad (6)$$

Решая (6), получаем значения  $v_{com}$  и  $t_{ig}$ . Результаты расчетов сведены в табл. 3.

Мерой тормозящего влияния примесного газовойделения для порошковых смесей может служить отношение скорости горения вещества внутри гранулы к скорости горения порошковой смеси (табл. 3). Из полученных результатов видно, что наибольшее значение соотношения  $v_{com}/u_p$  относится к составу (Ti + C). Как было отмечено выше, количество примесного газа, выделяющегося при горении в смеси (Ti + 2B), достигает 100 см<sup>3</sup>/г [27], что примерно в 2.5 раза больше, чем содержание ПГ в (Ti + C). Однако для смесей, содержащих Ti + 2B, значение соотношения  $v_{com}/u_p$  заметно ниже, чем для (Ti + C); из этого следует, что основное газовойделение у смесей с Ti + 2B, происходит за фронтом горения.

Как видно из данных табл. 3, при нивелировании влияния примесного газа увеличение содержания Ti + 2B в смеси приводит к монотонному снижению времени  $t_{ig}$  и уменьшению скорости горения  $v_{com}$  по сравнению с составом (Ti + C) в отличие от порошковых смесей.

Перейдем к анализу закономерностей горения гранулированных смесей в конвективном режиме. Так как мы предполагаем, что смеси составов от 80(Ti + 2B) до (Ti + 2B) горят по конвективному механизму, то для доказательства этого факта необходимо вычислить скорость горения по теории фильтрационного горения (ТФГ), основанной на кондуктивном механизме передачи

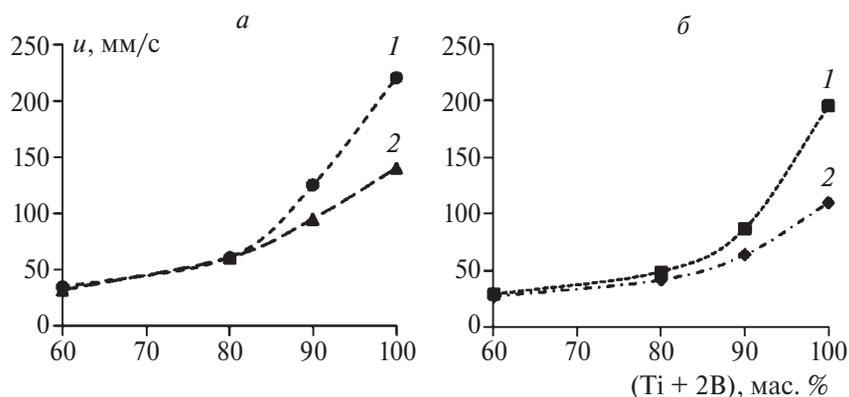


Рис. 5. Зависимости скорости горения гранулированных смесей при изменении состава от 60(Ti + 2B) до (Ti + 2B) в отсутствие ПВБ (1) и с добавкой ПВБ (2); а – крупные гранулы (1.4–2 мм), б – мелкие гранулы (0.4–0.8 мм).

тепла в волне горения [10, 33, 34], и сравнить с экспериментальными значениями.

В соответствии с ТФГ максимальная скорость горения  $U_f$  при спутном потоке газообразных продуктов достигается, если весь примесный газ выделится за фронтом реакции. В этом случае  $U_f$  будет выражаться следующей формулой:

$$U_f = U_0 + G_g c_g / c_s \rho_s, \quad (7)$$

где  $U_0$  – кондуктивная скорость фронта горения в отсутствие потока газа,  $G_g$  – массовый расход газа,  $\rho_s$  – насыпная плотность гранулированной смеси,  $c_g$  и  $c_s$  – удельные теплоемкости газа и смеси [35].

Если весь примесный газ будет выделяться за фронтом реакции, то формула определения массового потока газа будет иметь вид  $G_g = U_f \rho_s V$ , где  $V$  – количество примесных газов на грамм смеси. Чтобы оценить влияние потока газа на скорость горения по формуле (7), необходимо знать  $U_0$ .

В работе [30] было показано, что при гранулировании в отсутствие ПВБ техническим этиловым спиртом происходит переход от конвективного к кондуктивному режиму горения, что позволило определить  $U_0$ . Как и в работе [30] мы предполагали, что если убрать дополнительный источник примесного газа, которым являются продукты разложения ПВБ, то будет реализован кондуктивный режим горения, так как общее количество газа в системе уменьшится. Поэтому были подготовлены гранулированные смеси составов от 60(Ti + 2B) до (Ti + 2B) без добавки ПВБ. Полученные значения скоростей горения этих смесей представлены на рис. 5.

Оказалось, что в отсутствие ПВБ скорость горения составов 60(Ti + 2B) и 80(Ti + 2B) не изме-

нилась, а скорость горения составов 90(Ti + 2B) и (Ti + 2B) увеличилась. Из полученных результатов следует, что таким образом реализовать кондуктивный режим горения не удалось. На основании полученных результатов можно предположить, что конвективный режим горения в отсутствие ПВБ вызван потоком водорода, выделяющимся за фронтом горения.

Такой неожиданный эффект увеличения скорости горения при уменьшении количества выделяющегося ПГ при горении, во-первых, может быть связан с пониженной прочностью гранул, полученных без ПВБ. Гранулы без связующей добавки достаточно хрупкие, поэтому можно предположить, что за счет давления выделяющегося газа оторвавшиеся раскаленные частицы, находящиеся на поверхности гранулы, движутся в направлении спутного газового потока, способствуя более эффективному зажиганию нижележащих слоев гранул. Во-вторых, гранулы с ПВБ сложнее зажечь, так как необходимо потратить некоторое количество времени и тепла на процесс разложения ПВБ в поверхностном слое гранулы, и только после этого происходит воспламенения вещества гранул [30].

Чтобы определить значение  $U_0$ , в ряде экспериментов процесс горения был реализован при встречной фильтрации ПГ, так как при таком направлении фильтрации реализуется кондуктивный режим горения [10, 34]. Встречный газовый поток был реализован следующим образом: в нижней части кварцевой трубки отвод газа был заблокирован, а в верхней части, где осуществляли зажигание, были сделаны три одинаковых отверстия для выхода избыточного давления газа (см. рис. 2). Оценки показывают, что за счет

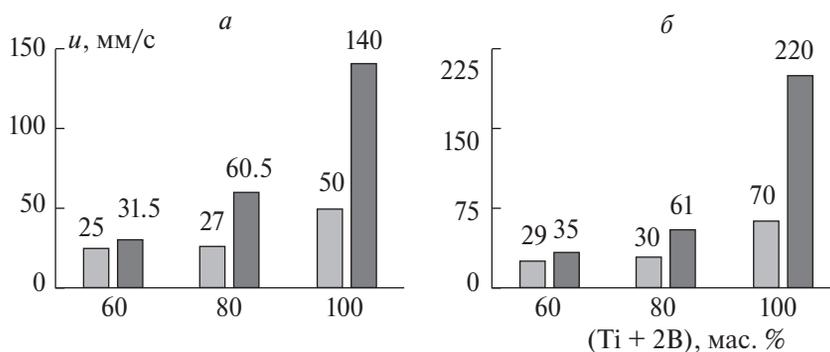


Рис. 6. Значения скоростей горения крупных гранул размером 1.4–2 мм при содержании (Ti + 2B)  $\geq$  60 мас. %: с ПВБ (а) и без ПВБ (б); при спутной (черные столбики) и встречной (серые) фильтрации примесного газа.

Таблица 4. Используемые физические величины и результаты расчета по ТФГ

Состав	$c_s$ , Дж/кг·К	$\rho_s$ , г/см <sup>3</sup>	$c_g$ , кДж/кг·К	$U_0$ , мм/с	$G_g c_g / c_s \rho_s$ , мм/с	$U_f$ , мм/с
80(Ti + 2B)	689	0.89	14.3	30	7.2	37.2
(Ti + 2B)	703	0.9		70	12.8	82.8

высокой газопроницаемости гранулированной среды и небольшой длины засыпки выравнивание давления выделяющегося газа происходит практически мгновенно.

На рис. 6 представлены зависимости скоростей горения крупных гранул (1.4–2 мм) от массового содержания Ti + 2B, полученные при различных условиях проведения экспериментов для составов с содержанием (Ti + 2B)  $\geq$  60 мас. %.

Как видно из этого рисунка, изменение направления фильтрации для состава 60(Ti + 2B) не привело к значительному уменьшению скорости горения (29 мм/с – встречный режим, 35 мм/с – спутный режим), что подтверждает сделанное ранее предположение о том, что горение смесей составов от (Ti + C) до 60(Ti + 2B) при спутном потоке ПГ реализуется по кондуктивному механизму.

Скорость горения состава 80(Ti + 2B) во встречном режиме фильтрации снизилась примерно в 2 раза, а состава (Ti + 2B) – в 3 раза относительно скорости в спутном режиме фильтрации ПГ. Следует также отметить, что во встречном режиме скорость горения гранул, полученных в отсутствие ПВБ, выше, чем гранул с ПВБ; это связано с дополнительной затратой тепла на процесс разложения ПВБ.

В качестве значения  $U_0$  принимаем наибольшее значение скорости горения во встречном режиме фильтрации примесных газов (оценка сверху). Теперь, зная  $U_0$  для составов 80(Ti + 2B) и (Ti + 2B), оценим влияние спутного потока при-

месного газа на скорость горения крупных гранул (1.4–2 мм) по формуле (7). Результаты расчета и используемые значения физических величин представлены в табл. 4.

Полученные расчеты по ТФГ не объясняют наблюдаемого увеличения скорости горения при спутном режиме фильтрации, поскольку расчетные скорости горения значительно меньше экспериментальных (см. рис. 4). Следовательно, в составах с содержанием Ti + 2B > 60 мас. % реализуется конвективный режим горения.

## ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что зависимость скорости горения порошковой смеси от содержания Ti + 2B имеет немонотонный характер, что связано с влиянием примесного газоразделения.

Показано, что в гранулированных смесях системы  $(100 - x)(Ti + C) - (Ti + 2B)$  в зависимости от содержания Ti + 2B происходит смена кондуктивного механизма горения на конвективный. Смеси составов при  $Ti + 2B < 60$  мас. % горят по кондуктивному механизму, а с содержанием  $Ti + 2B > 60$  мас. % по конвективному механизму.

Определены значения скорости горения вещества внутри гранулы и время передачи горения от гранулы к грануле для смесей составов от (Ti + C) до 60(Ti + 2B).

В результате проведенных исследований авторы не только доказали на примере порошковых

смесей  $(100 - x)(Ti + C) - x(Ti + 2B)$  сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения, но и сделали его количественную оценку.

Впервые обнаружено, что уменьшение содержания примесного газа за счет грануляции без ПВБ привело к значительному увеличению скорости горения для гранулированных составов  $90(Ti + 2B)$  и  $(Ti + 2B)$ , горящих по конвективному механизму.

Впервые определена скорость горения гранулированных смесей (с добавкой ПВБ и без нее) с содержанием  $Ti + 2B > 60$  мас. % при встречной фильтрации примесного газа, что позволило определить границу реализации конвективного режима горения при спутной фильтрации примесных газов.

Работа выполнена в рамках госзадания Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, тема № 122032900050-6.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu L., Aydinyan S., Minasyan T., Hussainova I. // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 9.  
<https://doi.org/10.3390/app10093283>
- Attar H., Bonisch M., Calin M., Zhang, L., Scudino S., Eckert J. // Acta Mater. 2014. V. 76. № 1. P. 13.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.022>
- Xia M., Liu A., Hou Z. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 728. № 4. P. 436.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.033>
- Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. N.Y.: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2015.
- Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 73.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030086>
- Рогачев С.А., Шкадинский К.Г., Кришеник П.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 59.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030098>
- Сеплярский Б.С. // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.  
<https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
- Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. AG, Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017.
- Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 42.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010071>
- Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
- Мукасян А.С., Шугаев В.А., Кирьяков Н.И. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 1. С. 9.
- Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. P. 206.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386210030064>
- Vadchenko S.G. // Combust. Explos. Shock Waves. 2019. V. 55. P. 282.  
<https://doi.org/10.1134/S0010508219030055>
- Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. №. 2. P. 134.  
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
- Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А., Ковалев И.Д. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 61.  
<https://doi.org/10.1134/S0010508214030071>
- Vallauri D., Atias Adrian I.C., Chrysanthou A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. №. 8. P. 1697.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
- Боровинская И.П., Прокудина В.К., Ратников В.И. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 4. С. 26.
- Borovinskaya I.P., Pityulin A.N. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials. London, United Kingdom: Taylor and Francis Ltd. 2002. P. 270–292.
- Brodkin D., Kalidindi S., Barsoum M. Zavalangos A. // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. №. 7. P. 1945.
- Tijo D., Masanta M., // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 344. №. 25. P. 579.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.083>
- Qian J.C., Zhou Z.F., Zhang W.J., Li K.Y. et al. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 270. №. 25. P. 290.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.043>
- Корчагин А.И., Гаврилов В.Е., Зарко А.Б. и др. // ФГВ. 2017. Т. 53. № 6.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20170607>
- Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. // Там же. 1978. № 3. С. 70.
- Шербарков В.А., Питюлин А.Н. // Там же. 1983. № 5. С. 108.
- Grigoryan H.E., Rogachev A.S., Sytshev A.E. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1997. V. 6. № 1. P. 29.
- Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Rubtsov N.M., Abzalov N.I. // Combust. Flame. 2022. V. 236. P. 111811.  
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>
- Vadchenko S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2015. V. 24. P. 89.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
- Nikogosov V.N., Nersesyan G.A., Shcherbakov V., Kharatyan S., Shteinberg A.S. // Ibid. 1999. V. 8. P. 321.
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г., Абзалов Н.И. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 1. С. 65.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
- Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 23.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 21.  
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126>

32. Зенин А.А., Мержанов А., Несесян Г.А. // Физика горения и взрыва. 1981. № 1. С 79.
33. Lapshin O.V., Prokofev V.G., Smolyakov V.K. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2018. V. 27. № 1. P. 14.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386218010041>
34. Алдушин А.П., Мержанов А.Г. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988.
35. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братсковский А.М. и др. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.

## STUDY OF PATTERNS AND MECHANISMS OF COMBUSTION OF POWDERED AND GRANULATED T-C-B SYSTEM

D. S. Vasilyev\*, R. A. Kochetkov, B. S. Seplyarskii\*\*

*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

\*E-mail: [d.s.vasilyev@mail.ru](mailto:d.s.vasilyev@mail.ru)

\*\*E-mail: [seplb1@mail.ru](mailto:seplb1@mail.ru)

Experimental studies of the combustion patterns of the ternary system  $(100 - x)(\text{Ti} + \text{C}) - x(\text{Ti} + 2\text{B})$  of bulk density in powder and granular form used for the synthesis of composite ceramics  $\text{TiC}-\text{TiB}_2$  were carried out. The study shows that the dependence of the powder mixture combustion rate on the  $\text{Ti} + 2\text{B}$  content has a non-monotonic character, which is associated with the influence of impurity gas release on the combustion process. By removing the influence of impurity gas by granulation, a monotonic dependence with two characteristic sections was obtained. For the granulated mixture, an increase in the  $\text{Ti} + 2\text{B}$  content  $> 60$  wt. % leads to a change from the conductive combustion mode to the convective one, accompanied by a sharp increase in the combustion rate. For the conductive combustion mode, the combustion rate of the substance inside the granule and the combustion transfer time from the granule to the granule were determined, which allowed us to estimate the inhibitory effect of impurity gas release on the combustion rate of powder mixtures of different composition. For the convective combustion mode, it was shown that a decrease in the content of the gasifying additive in the mixture (granulation with ethyl alcohol) led to an unexpected result: an increase in the combustion rate of the mixture. For compositions with  $(\text{Ti} + 2\text{B}) > 60$  wt. % the combustion rate with counter filtration of impurity gases was determined for the first time, which made it possible to estimate the front rate increase according to the filtration combustion theory. According to XRD results, the combustion products of all compositions contain only two main phases  $\text{TiC}$  and  $\text{TiB}_2$ .

*Keywords:* SHS, combustion patterns,  $\text{Ti}-\text{C}-\text{B}$ , granulation, conductive, convective, impurity gas release.

### REFERENCES

- L. Liu, S. Aydinian, T. Minasyan, I. Hussainova, *Appl. Sci.* **10** (2020).  
<https://doi.org/10.3390/app10093283>
- H. Attar, M. Bonisch, M. Calin, L. Zhang, S. Scudino, J. Eckert. *Acta Mater.* **76** (2014).  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.022>
- M. Xia, A. Liu, Z. Hou, et al. *J. Alloys Compd.* **728** (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.033>
- A. S. Rogachev, A.S. Mukasyan *Combustion for material synthesis*. New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, (2015).
- P. M. Krishenik, S. V. Kostin, S. A. Rogachev, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (2), 283 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020087>
- S. A. Rogachev, K. G. Shkadinskii, P. M. Krishenik, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (4), 680 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020099>
- B.S. Seplyarskii // *Dokl. Phys. Chem.* **396**, (2004).  
<https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
- N. M. Rubtsov, B. S. Seplyarskii, M. I. Alymov, *Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids*. Springer International Publishing AG, Cham. Switzerland, (2017).
- N. A. Kochetov, B. S. Seplyarsky, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (1), 66 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010079>
- A. G. Merzhanov, A. S. Mukasyan, *Solid Flame Combustion*. Moscow: Torus Press, (2007).
- A. S. Mukasyan, V. A. Shugaev, N. V. Kiryakov, *Combust. Explos. Shock Waves* **29**, 1 (1993).  
<https://doi.org/10.1007/BF00755319>
- S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **19** (2010).  
<https://doi.org/10.3103/S1061386210030064>
- S. G. Vadchenko, *Combust. Explos. Shock Waves.* **55** (2019). <https://doi.org/10.1134/S0010508219030055>
- B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **26**, 2 (2017).  
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
- B. S. Seplyarskii, A. G. Tarasov, R. A. Kochetkov, I. D. Kovalev, *Combust. Explos. Shock Waves* **50**, 3 (2014).  
<https://doi.org/10.1134/S0010508214030071>
- D. Vallauri, I.C. Atias Adrian, A. Chrysanthou, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 8 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
- I. P. Borovinskaya, V. K. Prokudina, V. I. Ratnikov *Russ. J. Non-Ferr. Met.* **4** (2010)
- I. P. Borovinskaya, A. N. Pityulin, *Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials*. London, United Kingdom: Taylor and Francis Ltd., (2002).
- D. Brodtkin, S. Kalidindi, M. Barsoum A. Zavaliangos, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 7 (1996).
- D. Tijo, M. Masanta, *Surf. Coat. Technol.* **344**, 25 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.083>
- J. C. Qian, Z. F. Zhou, W. J. Zhang, et al., *Surf. Coat. Technol.* **270**, 25 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.02.043>

22. A. I. Korchagin, V. E. Gavrilov, A. B. Zarko, et al., *Combust. Explos. Shock Waves* **53**, 6 (2017).  
<https://doi.org/10.15372/FGV20170607>
23. A. G. Hakobyan, S. K. Dolukhanyan, I. P. Borovinskaya, *Combust. Explos. Shock Waves* **3** (1978).
24. V. A. Shcherbakov, A. H. Pityulin, *Combust. Explos. Shock Waves* **5** (1983).
25. H. E. Grigoryan, A. S. Rogachev, A. E. Sytshev, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **6**, 1 (1997).
26. B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, T. G. Lisina, N. M. Rubtsov, N. I. Abzalov, *Combust. Flame* **236** (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>
27. S. G. Vadchenko, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **24** (2015).  
<https://doi.org/10.3103/S1061386215020107>
28. V. N. Nikogosov, G. A. Nersesyan, V. Shcherbakov, S. Kharatyan, A.S. Shteinberg, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **8** (1999).
29. B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, T. G. Lysina, N. I. Abzalov, *Combust. Explos. Shock Waves* **57**, 1 (2021).  
<https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
30. B. S. Seplyarsky, N. I. Abzalov, R. A. Kochetkov, T. G. Lisina, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15** (2), 242 (2021).  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
31. B. S. Seplyarskii, R. A. Kochetkov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **11** (5), 798 (2017).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793117050116>
32. A. A. Zenin, A. Merzhanov, G. A. Nesyan, *Combust. Explos. Shock Waves* **1** (1981).  
<https://doi.org/10.1007/BF00772787>
33. O. V. Lapshin, V. G. Prokofev, V. K. Smolyakov, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **27**, 1 (2018).  
<https://doi.org/10.15372/FGV20170607>
34. A. P. Aldushin, A. G. Merzhanov, *Heat Wave Propagation in Heterogeneous Media*. Novosibirsk: Science, (1988).
35. A. P. Babichev, N. A. Babushkina, A. M. Bratskovsky, et al., *Physical quantities: Handbook*. Moscow: Energoatomizdat (1991).