

УДК 536.46

**КОНДУКТИВНЫЙ И КОНВЕКТИВНЫЙ РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ
ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti–C–NiCr**© 2024 г. Б. С. Сеплярский^{1*}, Р. А. Кочетков¹, Т. Г. Лисина¹, Н. И. Абзалов¹¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

*E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07. 2023;

после доработки 14.09.2023;

принята в печать 20.09.2023

Исследованы режимы горения порошковых и гранулированных смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ ($X = 0 - 30\%$), содержащих порошок титана разной дисперсности с разным количеством примесных газов в них. Экспериментальная установка обеспечивала фильтрацию примесных газов, выделяющихся при горении, в спутном направлении или через боковую поверхность образца. Разница экспериментальных скоростей горения порошковых смесей с титаном разной дисперсности объяснена с использованием конвективно-кондуктивной модели горения. Для гранулированных смесей на основе порошка титана с характерным размером частиц 120 мкм показано, что горение происходит в кондуктивном режиме. Сравнение скоростей горения гранулированных смесей, содержащих порошок титана с частицами характерного размера в 60 мкм, в отсутствие и при наличии фильтрации газа через образец свидетельствуют о переходе горения в конвективный режим. Сформулированы необходимые и достаточные условия перехода от кондуктивного горения к конвективному, что дало возможность определить состав смеси, горение которой происходит в пограничной области. В смесях на основе Ti с размером частиц 60 мкм кондуктивный режим горения наблюдается при горении гранул размером 0.6 мм и смеси с $X = 30\%$ из гранул размером 1.7 мм. Для смесей с $X = 0 - 20\%$ с гранулами размером 1.7 мм, горящих в конвективном режиме, с использованием экспериментальных данных сделана оценка коэффициентов межфазового теплообмена. Их значения больше чем на порядок превышают теоретические. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения показали, что для получения продуктов синтеза без побочных фаз интерметаллидов необходимо использовать мелкодисперсный порошок титана.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, металлокерамика, порошковые смеси, гранулы, размер частиц титана, примесное газовыделение, коэффициент теплообмена.

DOI: 10.31857/S0207401X24070068

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе карбида титана с металлическими связующими все шире используются в качестве замены твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и хрома [1–4]. Перспективной областью применения композитных порошков TiC–NiCr является нанесение защитных покрытий на детали промышленного оборудования и машин для защиты их от износа и коррозии [5]. Одним из методов получения таких порошков является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6]. В процессе синтеза происходит плавление наиболее легкоплавких компонентов, что обеспечивает растекающуюся расплава и диспергирование исходных реа-

гентов в продуктах. Микроструктура покрытий, полученных напылением синтезированных порошков, характеризуется сферической формой карбидных зерен и их однородным распределением по объему металлической матрицы, что уменьшает выкрашивание карбидных включений [7, 8]. Однако тугоплавкие и прочные спеки, получаемые методом СВС из порошковых компонентов, для использования при напылении необходимо дробить до микронных размеров [7], что требует значительных энергозатрат и дополнительных операций по их очистке от вещества мелющих тел.

Масштабирование процесса получения композиционных материалов из смеси порошков

металлов и неметаллов методом СВС требует воспроизводимости параметров горения, предсказуемости свойств получаемых продуктов, уменьшения стоимости размола продуктов синтеза. При синтезе карбида титана с никелевой связкой [9–11] этих целей удалось добиться путем использования смеси, гранулированной спиртовым раствором поливинилбутирала (ПВБ). Фазовый состав продуктов синтеза не зависел от структуры смеси (порошковая или гранулированная), но зависел от дисперсности и морфологии частиц титана. Однако при исследовании горения гранулированных смесей $(1 - x)(Ti + C) + xNi$ ($x \leq 0.2$) в зависимости от содержания Ni и ПВБ [11] в отсутствие внешнего потока газа обнаружен конвективный режим горения [12], который может привести к нестабильности горения в увеличенных реакторах.

Новые экспериментальные данные по СВС гетерогенных систем стимулируют развитие теоретических представлений о режимах горения, в том числе в присутствии фильтрующего газа [13–15]. Исследования для гранулированных смесей $(1 - X)(Ti + C) + XNiCr$ в научной литературе отсутствуют.

Цели настоящей работы:

- изучить влияние дисперсности порошка титана на закономерности горения и фазовый состав порошковых и гранулированных смесей $(1 - X) \cdot (Ti + C) + XNiCr$, $X = 0-30\%$;

- сформулировать и экспериментально проверить необходимые и достаточные условия перехода из кондуктивного в конвективный режим горения при варьировании содержания нихрома в смеси;
- на основе экспериментальных данных для гранулированных смесей оценить коэффициент межфазового обмена и сравнить его с теоретическими расчетами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение закономерностей горения осуществляли на оригинальной экспериментальной установке (рис. 1).

Эксперименты проводили по следующей схеме: исследуемая смесь б засыпалась в вертикально установленную прозрачную кварцевую трубку (внешний диаметр – 19 мм, высота – 90 мм, толщина стенок – 2 мм) на подложку 7 из минеральной ваты (основа – Al_2O_3). Сигналы от датчиков 2, 3 и светодиодов, информирующих о положении переключателя подачи газа 4, через АЦП в режиме реального времени поступали в компьютер 9. Тепловой импульс от вольфрамовой спирали 5 запускал процесс горения с верхнего торца образца. В отдельных экспериментах, для исключения влияния конвективного теплопереноса применимыми газами и продуктами разложения ПВБ на скорость горения, гранулированную шихту помещали внутрь цилиндра из металлической сетки, обеспечивающего зазор ~1.5 мм между стенками

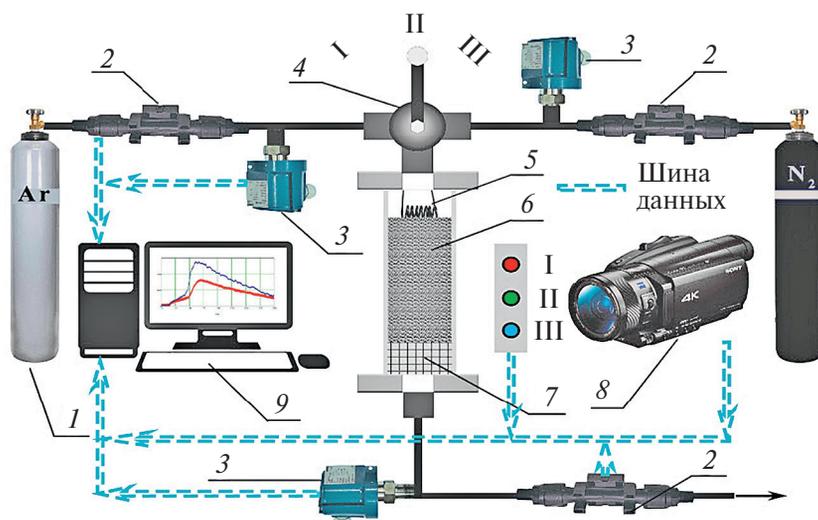


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргоном, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа, 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта, 7 – подложка, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи данных с датчиков и видеокамеры.

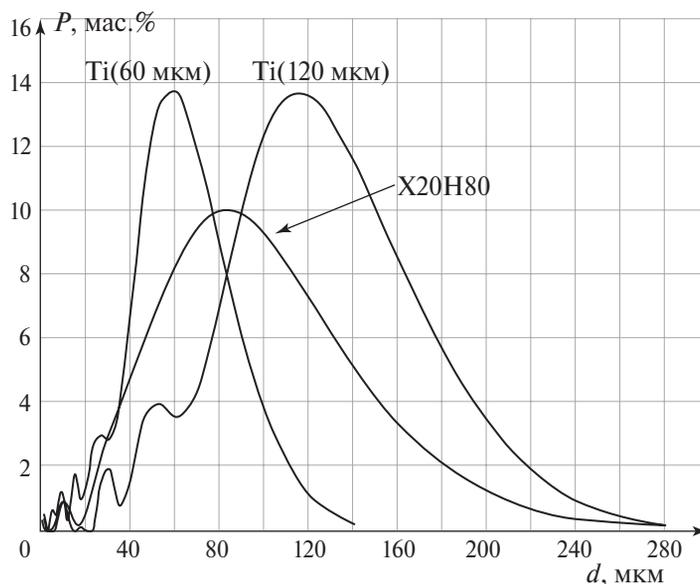


Рис. 2. Распределение частиц порошков исходных металлических компонентов по размерам.

Таблица 1. Применяемые вещества и реагенты

Компоненты	Марка	Размеры частиц, мкм	
		до 50 мас.%	до 90 мас.%
Титан ($d = 60$ мкм)	ПТМ	<54	<86
Титан ($d = 120$ мкм)	ПТМ	<105	<169
Сажа	П-803	<2.5	<4
Нихром ($d = 90$ мкм)	X20H80	<75.1	<142
Поливинилбутираль	—	—	—
Спирт этиловый технический 95%-ный	—	—	—

кварцевой трубки и шихтой для отвода примесных газов в зазор. Перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов. Высота засыпки исходной смеси (как порошковой, так и гранулированной) после продува была равна (40 ± 5) мм. Процесс горения записывался с помощью цифровой видеокамеры 8 FDR AX700 производства компании Sony (Japan) (скорость съемки 100–250 кадров/с). На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость фронта горения.

Распределение частиц компонентов по размерам определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201С производства ООО «ВА Инсалт» (Россия). Фазовый состав конечного продукта изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (Буревестник, Москва) с использованием монохроматического $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения. Съемку дифракто-

грамм проводили в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ с шагом съемки 0.02° . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2. Микроструктуру порошков титана исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Ultra Plus компании Carl Zeiss (Germany). Используемые в данной работе российские порошки промышленного производства и их краткие характеристики приведены в табл. 1.

На рис. 2 показано распределение частиц исходных металлических компонентов по размерам в процентах к общей массе исследуемого порошка. При расчетах необходимых и достаточных условий прогрева частиц компонентов порошковых смесей в качестве характерных размеров использованы их значения в точке максимума функции распределения: $d(\text{Ti}) = 60$ и 120 мкм, $d(\text{NiCr}) = 90$ мкм. Внешний вид частиц титана с $d(\text{Ti}) = 60$ и 120 мкм, полученный с использованием СЭМ, приведен на рис. 3.

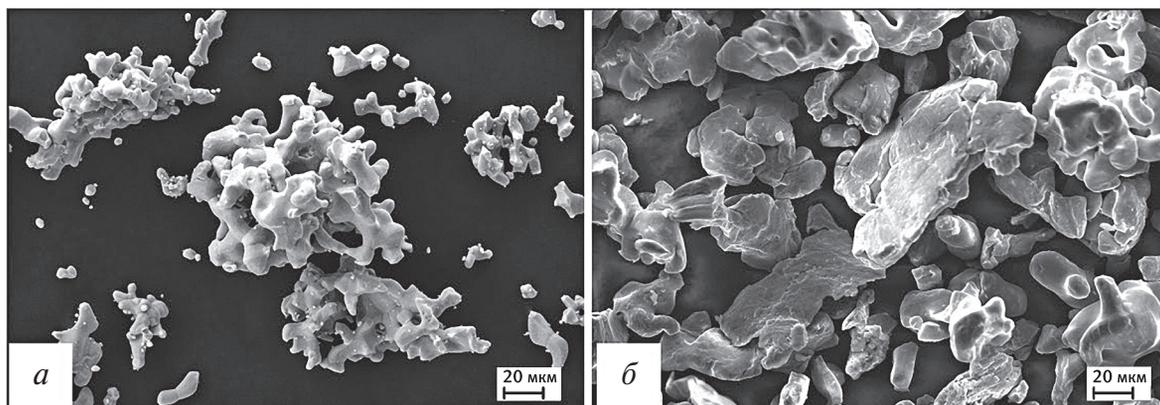


Рис. 3. Внешний вид частиц титана с $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$ (а) и $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ (б).

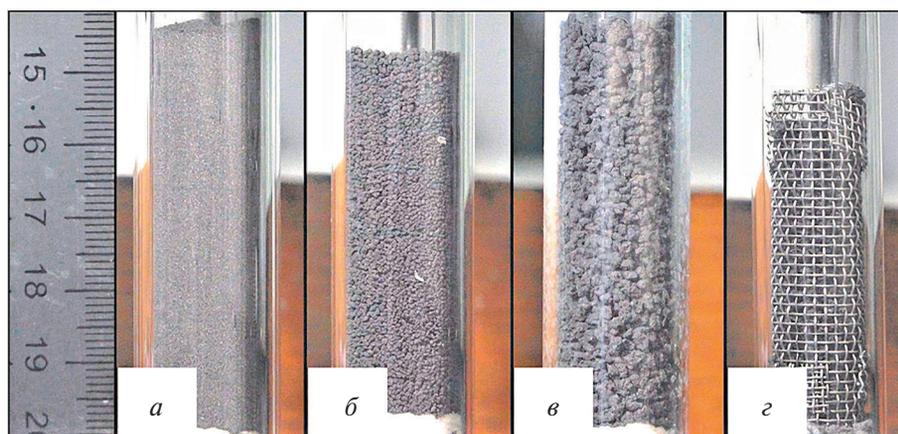


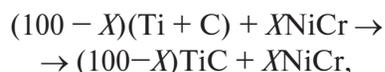
Рис. 4. Фотографии порошковой (а) и гранулированной шихты с гранулами размера $D = 0.6 \text{ мм}$ (б) и $D = 1.7 \text{ мм}$ (в) в кварцевом реакторе и цилиндра (г) из металлической сетки с гранулированной шихтой.

Как видно из фотографий, частицы титана с $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ имеют более гладкую чечевицеобразную форму, чем дендритные частицы с $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$. Для определения количества примесных газов в порошках титана разной дисперсности образец массой $(100 \pm 0.01) \text{ г}$ помещали в вакуумную камеру при нормальных условиях (н. у.) и понижали давление до 2.6 Па. При температуре 300 °С образец выдерживали в вакууме в течение 40 мин. Затем образец нагревали до 850 °С и выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. После охлаждения камеры до комнатной температуры образец извлекали и повторно взвешивали. Потеря массы в результате термовакуумной обработки порошка титана составляла 0.7% для $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$ и 0.2% для $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$.

Для гранулирования смесей использовали раствор поливинилбутирала в этиловом спирте; содержание ПВБ в сухой смеси составляло около 1%. Для экспериментов использовались гранулы с размерами 0.4–0.8 и 1.4–2 мм. В качестве характерного размера гранул фракции принималась полусумма

верхней и нижней границ размеров, т. е. 0.6 и 1.7 мм соответственно. На рис. 4 приведен внешний вид порошковой и гранулированной шихты, а также гранулированной шихты в цилиндре из металлической сетки, помещенном внутрь реактора.

Стехиометрия исходных смесей была рассчитана для следующей реакции:



где X – массовая доля (%) нихрома в смеси.

Термодинамические расчеты выполнялись с использованием программного комплекса THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>). Рассчитанные максимальные температуры горения $T_{ad} = 3290, 3000, 2890$ и 2760 К для $X = 0, 10, 20$ и 30% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Горение всех исследованных смесей $(100 - X) \times (\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$, $X = 0\text{--}30\%$, как порошковых,

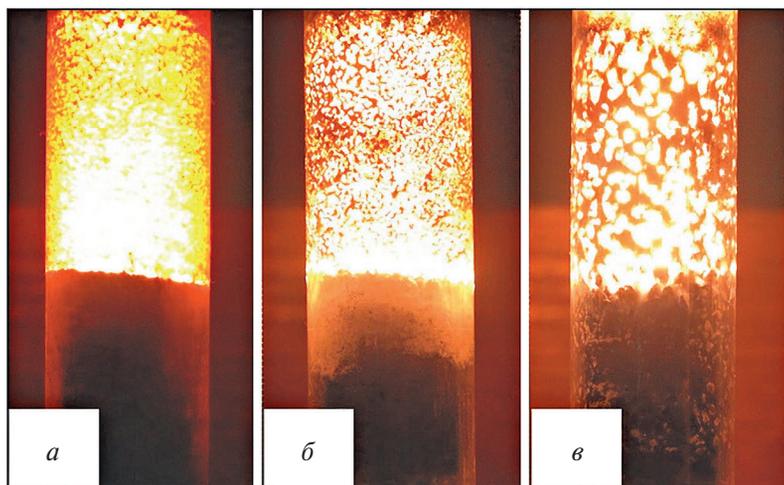


Рис. 5. Кадры горения смеси с $X = 20\%$ при $d(\text{Ti}) = 60$ мкм: а – порошковая смесь, б – гранулы с $D = 0.6$ мм, в – гранулы с $D = 1.7$ мм.

так и гранулированных, происходило в стационарном режиме. Форма фронта горения плоская, что позволяло проводить надежное измерение положения фронта горения в разные моменты времени и определять скорость его распространения. На рис. 5 приведены кадры горения. Используемые в расчетах значения скоростей горения являются средними по 3–4 экспериментам, разброс значений составляет не более 10%.

Порошковые смеси

На рис. 6 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковых смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$, $X = 0, 10, 20\%$, с частицами титана размером 60 и 120 мкм. Из этого рисунка видно, что скорости горения смесей с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм уменьшаются при увеличении содержания никрома. При одинаковом содержании никрома скорости горения порошковых смесей на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм выше, чем с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм, причем скорость горения последних изменяется незначительно (в пределах ошибки эксперимента). Разница в скоростях горения смесей одинакового состава связана, очевидно, с размерами и формой частиц титана и влиянием содержания примесных газов.

Для объяснения разницы в скоростях горения порошковых смесей с частицами титана разных размеров используем конвективно-кондуктивную модель горения [16]. В соответствии с этой моделью распространение фронта волны горения в порошковой смеси представляет собой движение расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления

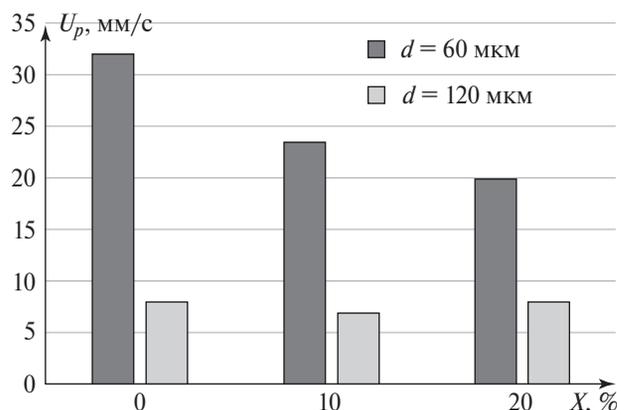


Рис. 6. Скорости горения порошковой смеси $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ с титаном при $d(\text{Ti}) = 60$ (1) и 120 мкм (2) при варьировании содержания никрома X .

примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а уменьшение давления – к увеличению скорости горения. Обычно влиянием примесного газа, выделяющегося за слоем расплава (фронтом горения), можно пренебречь, так как он не создает повышенного давления вследствие высокой газопроницаемости продуктов горения [17].

Следуя изложенному в работе [18], считаем, что в порошковой смеси частицы исходных компонентов успевают прогреться и выделить примесный газ перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий:

$$d < L, \quad (1)$$

$$t_h < t. \quad (2)$$

Здесь d – характерный размер частиц порошковой смеси, $L = a_c/U_p$ – ширина зоны прогрева, U_p –

Таблица 2. Выполнение условий прогрева для частиц Ti разной дисперсности

X, %	T _{ад} , К	d(Ti), мкм	U _p , мм/с	L, мкм	t _h (d), мс	t(Ti), мс	+/-
0	3290	60	32	31	0.1	1.0	-
10	3000		23.5	43		1.8	-
20	2890		20	50		2.5	-
30	2760		17	59		3.5	-
0	3290	120	8	125	0.5	15.6	+
10	3000		7	143		20.4	+
20	2890		8	125		15.6	+

экспериментальная скорость горения, a_c – коэффициент температуропроводности гетерогенной порошковой смеси, $t_h(d) = d^2/4a$ – время тепловой релаксации частицы, a – коэффициент температуропроводности вещества частицы и $t = L/U_p = a_c/U_p^2$ – характерное время нахождения частицы в зоне прогрева [18].

Температуропроводность в зоне прогрева волны горения порошковых смесей изменяется незначительно [19], поэтому при расчетах значение a_c принималось одинаковым и равным $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. В порошковых смесях, скорости горения которых (U_p) приведены на рис. 6, расчет условий прогрева (1), (2) показывает, что частицы сажи ($d(C) = 3\text{--}4 \text{ мкм}$, $a(C) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ [20]) прогреваются и выделяют примесный газ перед фронтом горения. Поскольку нихром содержит 80% Ni, а частицы Ni выделяют незначительное количество примесных газов по сравнению с титаном и сажой [21], то влиянием газовой выделенной из нихрома можно пренебречь.

Результаты проверки условий прогрева (1), (2) для частиц Ti в исследуемых смесях приведены в табл. 2 ($a(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [22]). В последнем столбце этой таблицы знак “+” означает выполнение обоих неравенств (1) и (2), знак “-” показывает, что хотя бы одно условие прогрева для частиц Ti не выполняется. Видно, что условие прогрева перед фронтом горения, т. е. условие (1), не выполняется для смесей с $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$. Наблюдаемое уменьшение скорости горения при разбавлении связано с понижением адиабатической температуры горения, поскольку для этих смесей примесный газ, выделяющийся из титана, не оказывает тормозящего влияния на скорость горения U_p . При горении смесей с $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ условия прогрева (1) и (2) выполняются, примесный газ из титана выделяется перед слоем расплава и тормозит распространение фронта горения. При разбавлении смеси Ti + C с $d(\text{Ti}) =$

$= 120 \text{ мкм}$ нихромом масса Ti и C в единице объема, определяющая количество примесного газа, выделяющегося перед фронтом горения, уменьшается. Соответственно, уменьшается давление примесных газов, препятствующих распространению слоя расплава, увеличивая U_p . Понижение температуры горения уменьшает U_p разбавленных смесей. В результате совместного действия этих двух разнонаправленных факторов скорость горения при разбавлении смесей с $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ практически не изменяется (рис. 6). Этим подтверждается предположение об отсутствии выделения примесного газовой выделенной из нихрома, поскольку его частицы характерного размера в 90 мкм (рис. 2) в этих смесях успевают прогреться в зоне прогрева волны горения шириной $L = 125$ и 143 мкм (табл. 2).

Таким образом, торможение фронта горения примесными газами из титана для смесей с $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ и его отсутствие для смесей с $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$ объясняет разницу в характере зависимостей от X скорости горения порошковых смесей при разбавлении нихромом.

Гранулированные смеси

В работах [9–11] показано, что гранулирование нивелирует влияние примесных газов на скорость горения исследованных смесей. На рис. 7 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковых (U_p) и гранулированных (U_{gr}) смесей с размерами гранул $D = 0.6$ и 1.7 мм при разбавлении эквимолярной смеси Ti + C нихромом. В ходе обработки полученных данных выяснилось, что необходимо расширить рамки эксперимента для гранулированных шихт на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$, поэтому для них были выполнены эксперименты с $X = 30\%$.

Из сравнения рис. 7а и б видно, что U_{gr} при $d(\text{Ti}) = 60 \text{ мкм}$ в несколько раз выше, чем при $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ для смесей одинакового состава.

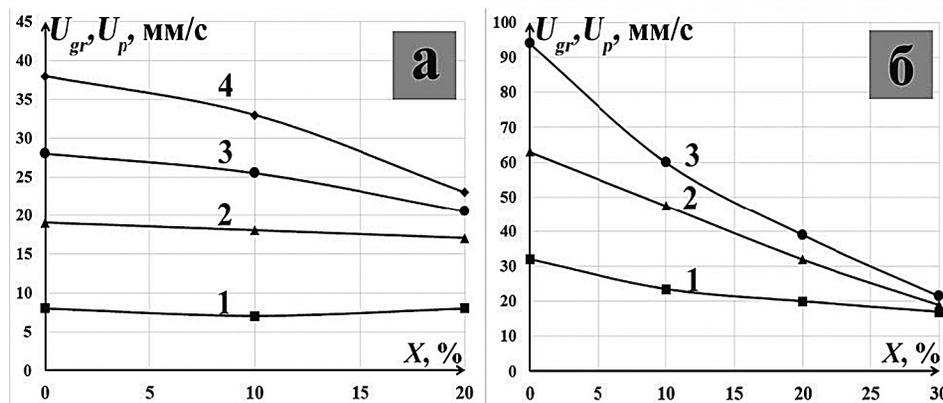


Рис. 7. Зависимости скорости горения смесей Ti + C с $d(\text{Ti}) = 120$ (а) и 60 мкм (б) от содержания никрома X: 1 – порошковая смесь, 2 – гранулированная смесь с $D = 0.6$ мм, 3 – гранулированная смесь с $D = 1.7$ мм, 4 – скорость горения вещества гранул.

Скорости горения всех гранулированных смесей уменьшаются при увеличении содержания никрома, что соответствует понижению адиабатической температуры горения и отсутствию тормозящего влияния примесного газа.

Скорости горения гранулированных смесей оказались выше, чем порошковых того же состава. Это связано с другим механизмом распространения фронта горения в гранулированных смесях, в которых скорость горения определяется как скоростью сгорания отдельных гранул, так и скоростью передачи тепла от гранулы к грануле. Гранулированная смесь состоит из отдельных ячеек (гранул), содержащих перемешанные реагенты и способных к самостоятельному горению, а также порового пространства между ними, занятого газом. Именно из-за дискретности гранулированных смесей и разности размеров гранул и зерен образующегося продукта силы поверхностного натяжения препятствуют вытеканию расплава за пределы отдельных гранул. Поэтому высокая газопроницаемость такой шихты практически не изменяется в процессе горения. Поскольку размер гранул намного больше размеров применяемых в эксперименте исходных компонентов, то процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси [10]. Однако в грануле созданы лучшие условия для отвода примесных газов из зоны горения по сравнению с порошковой засыпкой, так как длина зоны фильтрации не превышает половину диаметра гранулы D . В сочетании с высокой газопроницаемостью всей засыпки это приводит к незначительному влиянию примесного газовой-

деления на процесс горения как самих гранул, так и всего образца [23].

Если в порошковой смеси выделение газов в зоне прогрева отсутствует, то гранулирование приведет к снижению скорости горения образца. Это связано с наличием стадии передачи горения от гранулы к грануле. Для состава, где примесные газы выделяются в зоне прогрева и оказывают тормозящее влияние, гранулирование, напротив, приводит к увеличению скорости горения. Следовательно, увеличение скорости горения гранулированных смесей по сравнению с порошковыми связано с нивелированием влияния примесного газа, который выделяется перед слоем расплава из частиц сажи во всех исследуемых порошковых смесях, а также из частиц титана в смесях с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм.

Режим горения гранулированных смесей с титаном характерного размера в 120 мкм

Для гранулированных смесей Ti + C на основе титана с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм примесное газовыделение из титана и сажи и газообразные продукты разложения ПВБ практически не влияют на процесс распространения фронта горения [24]. В соответствии с конвективно-кондуктивной моделью на “масштабе” гранулы горение реакционной смеси является конвективным за счет течения расплава, так как нивелировано влияние примесного газовойделения. На “масштабе” образца гранулы являются физически выделенными реакционными ячейками. Поскольку расплав не вытекает за пределы гранул, воспламенение следующей гранулы является следствием кондуктивной теплопередачи между гранулами. Такой режим горения гранули-

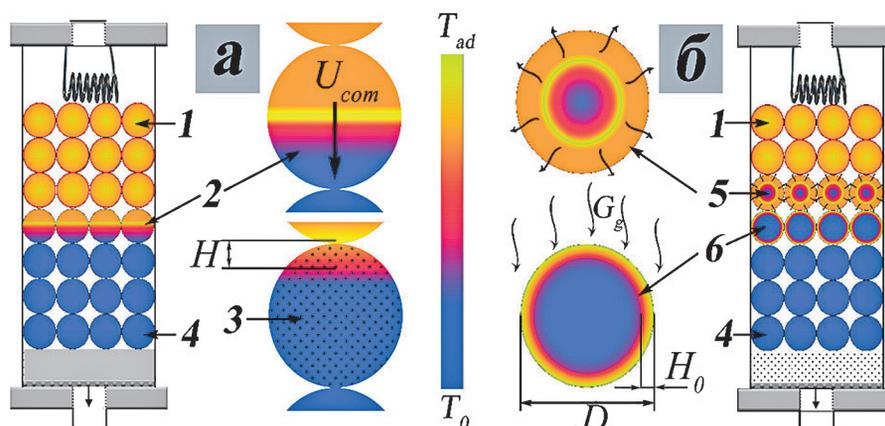


Рис. 8. Схема горения гранулированных смесей; а – кондуктивный режим: 1 – сгоревшие гранулы, 2 – горение гранулы в кондуктивном режиме, 3 – начало прогрева следующей гранулы, 4 – исходные гранулы, H – глубина кондуктивного прогрева к моменту воспламенения, U_{com} – скорость горения вещества гранулы; б – конвективный режим: 1 – сгоревшие гранулы, 5 – горение гранулы, 6 – начало горения следующего слоя, 4 – исходные гранулы, D – размер гранулы, H_0 – глубина конвективного прогрева гранулы к моменту воспламенения потоком газа G_g .

рованных сред получил название кондуктивного [11]. На рис. 8а схематически изображена модель горения в кондуктивном режиме.

В процессе горения гранулы исследованных смесей сохраняли свои размеры и слабо спекались друг с другом. Поэтому предполагается, что передача тепла между ними происходит в основном в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом. Оценка сверху глубины прогрева гранулы $H = (a_c D / U_{gr})^{1/2}$ к моменту воспламенения [25] дает $0.18 \leq H \leq 0.19$ мм для гранул размером $D = 0.6$ мм и $0.15 \leq H \leq 0.17$ мм для $D = 1.7$ мм, т. е. $H < D$. Поэтому прогрев гранулы до момента воспламенения описывается моделью полубесконечного тела. Тогда скорость горения вещества гранулы, U_{com} , и время передачи горения между гранулами, t_{ig} , можно считать одинаковыми для гранул разных размеров. Считая, что полное время сгорания гранулы, $t_b = D / U_{gr}$, складывается из времени сгорания вещества гранулы, D / U_{com} , и времени передачи горения от гранулы к грануле, t_{ig} , т. е.

$$t_b = D / U_{com} + t_{ig}, \tag{3}$$

получаем выражение, связывающее U_{com} и t_{ig} со скоростью горения гранулированной смеси, U_{gr} [10]:

$$U_{gr} = U_{com} / (1 + U_{com} t_{ig} / D). \tag{4}$$

Решение системы двух уравнений с двумя неизвестными, полученной при последовательной подстановке в (4) значений D и U_{gr} для двух фракций гранул одинакового состава, дает значения

U_{com} и t_{ig} . Для $X = 0, 10, 20\%$, $U_{com} = 38, 33, 23$ мм/с и $t_{ig} = 16, 15$ и 9 мс соответственно. Рассчитанные значения скорости горения вещества внутри гранул, U_{com} , для смесей с $d(Ti) = 120$ мкм показана на рис. 7а. Они выше значений скорости горения гранулированных смесей и уменьшаются по мере увеличения содержания нихрома. Отношение скоростей горения вещества гранул и порошковой смеси дает количественную оценку тормозящего влияния примесного газовыделения на скорость горения порошковой смеси: $U_{com} / U_p = 4.8, 4.7$ и 2.9 для смесей с $X = 0, 10$ и 20% соответственно. Следовательно, добавка нихрома уменьшает тормозящее влияние примесного газовыделения, что подтверждает наше предположение об отсутствии заметного выделения примесных газов из нихрома.

Режим горения гранулированных смесей с титаном характерного размера в 60 мкм

Поскольку скорости горения гранулированных смесей на основе титана с $d(Ti) = 60$ мкм были в несколько раз выше, чем с $d(Ti) = 120$ мкм (рис. 7) для смесей одинакового состава, то возник вопрос о режиме горения этих смесей. Для определения режима горения необходимо сравнить скорости горения гранулированных смесей в кварцевом реакторе, U_{gr} , и в цилиндре из металлической сетки $U_{gr,0}$ (кондуктивный режим горения). Результаты измерения $U_{gr,0}$ для смесей $(100 - X) \times (Ti + C) + XNiCr$ с гранулами разного размера на основе титана с $d(Ti) = 60$ мкм приведены в табл. 3, там же для сравнения даны значения U_{gr}

Таблица 3. Скорости горения гранулированных смесей в реакторе (U_{gr}) и в сетчатом цилиндре ($U_{gr,0}$); скорость горения вещества гранул ($U_{com,0}$) и время перехода горения от гранулы к грануле ($t_{ig,0}$); $d(\text{Ti}) = 60$ мкм

$X, \%$	$U_{gr}, \text{ мм/с}$		$U_{gr,0}, \text{ мм/с}$		$U_{com,0}, \text{ мм/с}$	$t_{ig,0}, \text{ с}$
	$D = 0.6 \text{ мм}$	$D = 1.7 \text{ мм}$	$D = 0.6 \text{ мм}$	$D = 1.7 \text{ мм}$		
0	63	94	50	60	70	0.003
10	47.5	60	33	37	40	0.008
20	32	39	24	27	29	0.004
30	19	21.5	15	17.5	19.3	0.009

Из табл. 3 видно, что значения U_{gr} , $U_{gr,0}$ значительно различаются (кроме смесей с $X = 30\%$), особенно для крупных гранул. Это свидетельство сильного влияния конвективного теплопереноса примесным газом на скорость горения. Для условий эксперимента, исключающих спутный поток примесного газа, можно по экспериментальным скоростям горения гранулированных смесей одинакового состава из гранул двух различных фракций рассчитать скорость горения вещества гранулы — $U_{com,0}$ [24], как описано выше для гранулированных смесей с $d(\text{Ti}) = 120$ мкм. Результаты вычислений $U_{com,0}$ и $t_{ig,0}$ по формуле (4) с использованием скоростей горения $U_{gr,0}$ для $D = 0.6$ и 1.7 мм также приведены в табл. 3.

В работах [11, 24], в которых для гранулированных смесей $(100-X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{Ni}$, $X = 0-20\%$, наблюдалось сильное влияние конвективного теплопереноса на скорость горения, экспериментальные результаты были объяснены в предположении, что видимый фронт горения представляет собой волну воспламенения поверхности гранул потоком горячего фильтрующегося газа (рис. 7б). При сгорании гранул уже за фронтом воспламенения выделялась основная часть продуктов разложения ПВБ, использованного при гранулировании. Они нагревались, проходя сквозь горячие продукты синтеза, и воспламеняли следующий слой гранул. Такой режим горения мы назвали конвективным.

Примесный газ, выделяющийся при горении $\text{Ti} + \text{C}$, содержит главным образом водород [26, 27]. Как показано выше, содержание водорода в титане с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм оказалось значительным и было в 3.5 раза выше, чем для $d(\text{Ti}) = 120$ мкм. Продукты разложения ПВБ, использованного при гранулировании, предположительно представляют собой смесь углеводородов с небольшим количеством водяного пара с теплоемкостью около $3000 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, что в 5 раз ниже теплоемкости

водорода [24]. Поэтому в дальнейших расчетах оценка влияния примесных газов на скорость горения будет сделана для водорода.

Выясним, может ли конвективный режим горения объяснить наблюдаемые значения скорости горения в гранулированных смесях с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм. Необходимым условием реализации конвективного режима горения [11, 24] является условие $t_b(D) \ll t_h(D)$, где $t_b = D/U_{gr}$ — время прохождения волны воспламенения по поверхности гранулы размером D , а $t_h(D)$ — время тепловой релаксации гранулы:

$$t_h(D) = D^2/4a_c. \quad (5)$$

Расчет дает следующие значения времени тепловой релаксации гранул: $t_h(0.6 \text{ мм}) = 0.09$ и $t_h(1.7 \text{ мм}) = 0.72$ с; время сгорания гранул для $0 \leq X \leq 30\%$: $0.01 < t_b(0.6 \text{ мм}) < 0.03$ с, $0.02 < t_b(1.7 \text{ мм}) < 0.08$ с. Значит, и для мелких, и для крупных гранул выполняется условие $t_b(D) \ll t_h(D)$.

В конвективном режиме горения нагрев гранулы горячим потоком водорода, распространяющимся вдоль ее поверхности, становится эффективным и приводит к воспламенению после прогрева слоя толщиной порядка $H_0 = a_c/U_{com,0}$ [24]. Здесь $U_{com,0}$ — это скорость горения вещества гранулы в условиях, исключающих спутный поток примесного газа (табл. 3). В соответствии с изложенным в работе [24], в стационарной волне конвективного горения воспламенение слоя толщиной H_0 потоком горячего газа возможно при выполнении неравенства

$$(T_g - T_{ig})U_{gr}P_g\rho_s(X)c_g \geq (T_{ig} - T_0)U_{gr,0}c_s6H_0/D, \quad (6)$$

где T_g — температура горячего газа, равная температуре горения смеси; $T_0 = 300 \text{ К}$ — начальная температура смеси; T_{ig} — температура поверхности гранулы в момент воспламенения; P_g — массовая доля растворенного водорода в смеси, необходимая для воспламенения гранулы; c_g — теплоем-

Таблица 4. Массовый состав, расчетные теплоемкости c_s [Дж/(кг·К)] и насыпные плотности ρ_s [г/см³] для гранул разных размеров; $d(\text{Ti}) = 60$ мкм

NiCr, %	Ti, %	C, %	c_s	ρ_s	
				$D = 0.6$ мм	$D = 1.7$ мм
0	80	20	568	0.65	0.55
10	72	18	555	0.71	0.65
20	64	16	542	0.75	0.85
30	56	14	530	0.95	0.95

кость водорода; ρ_s и c_s – насыпная плотность и теплоемкость смеси; $6H_0/D$ – доля объема прогретого слоя в линейном приближении для сферических гранул. Используя выражение (6) и зная значения входящих в него величин, можно рассчитать значение P_g^{cr} в критических условиях перехода от кондуктивного к конвективному режиму:

$$P_g^{cr} = [(T_{ig} - T_0)/(T_g - T_{ig})](c_s/c_g)(6H_0/D). \quad (7)$$

Как видно из формулы (7), для смесей одинакового состава количество газа, необходимое для воспламенения слоя толщиной H_0 , различается для гранул размером 1.7 и 0.6 мм почти в 3 раза. Поэтому для определения критического количества примесного газа для перехода в конвективный режим необходимо найти долю газа в смеси из гранул с $D = 1.7$ мм, объясняющую экспериментальные результаты при всех X .

Необходимым условием перехода горения смеси в конвективный режим является близость (в идеальном случае – равенство) экспериментальных значений скорости горения U_{gr} и значений скорости горения U_f , рассчитанных по теории фильтрационного горения (ТФГ) [23] для потока водорода с P_g^{cr} из выражения (7), что дает возможность однозначно определить количество примесного газа в смеси. Максимальная скорость горения U_f при спутном потоке газообразных продуктов достигается, если весь примесный газ выделяется за фронтом реакции. В этом случае U_f выражается формулой [23]

$$U_f = U_{gr,0} + G_g c_g / (c_s \rho_s), \quad (8)$$

где $U_{gr,0}$ – скорость фронта горения в отсутствие конвективного теплопереноса (табл. 3), G_g – массовый поток газа, остальные обозначения те же, что и в выражении (6). Если весь примесный газ выделяется за фронтом реакции, то массовый поток газа можно выразить формулой $G_g = U_f P_g \rho_s$.

Подставив выражение для G_g в формулу (8), получим:

$$U_f = U_{gr,0} / (1 - P_g c_g / c_s). \quad (9)$$

Рассчитаем по выражению (7) для каждой исследованной смеси содержание водорода P_g^{cr} , при котором выполняются необходимые условия для перехода в конвективный режим горения ($D = 1.7$ мм). Затем проверим, для какой смеси скорости горения U_f , соответствующие рассчитанному P_g^{cr} , близки к экспериментальным значениям.

Для вычисления P_g^{cr} по формуле (7) рассчитаем сначала H_0 и c_s . Используя вычисленные выше значения $U_{com,0}$ (табл. 3) и $a_c = 10^{-6}$ м²/с [19], получаем $H_0 = 0.014, 0.025, 0.034$ и 0.053 мм для $X = 0, 10, 20$ и 30% соответственно. Известно, что взаимодействие титана с водородом не приводит к воспламенению смеси Ti + C [23]. Поэтому в качестве температуры воспламенения гранулы используем температуру плавления титана $T_{ig} = 1955$ К и $T_g = T_{ad}, T_0 = 300$ К, $c_g = 1.5 \cdot 10^4$ Дж/(кг·К). Насыпная плотность смесей ρ_s для гранул размером 0.6 и 1.7 мм измерена экспериментально. Удельная теплоемкость смесей c_s (табл. 4) рассчитана с учетом содержания компонентов смесей по их удельной теплоемкости: $c(\text{Ti}) = 530$ [28], $c(\text{C}) = 720$ [29], $c(\text{NiCr}) = 440$ Дж/(кг·К) [30].

В табл. 5. приведены рассчитанные по формуле (7) значения P_g^{cr} и соответствующие значения скорости горения в кондуктивном режиме, U_f , найденные по формуле (9), а также разность значений экспериментальной и фильтрационной скоростей горения $U_{gr} - U_f$. Для расчета удельного объема примесного газа использовано значение плотности водорода $\rho_g = 0.09$ кг/м³ при н. у.: $V^{cr} = P_g^{cr} / \rho_g$.

Минимальное количество Ti + C в исследованных смесях составляет 70% ($X = 30\%$). Из табл. 5 видно, что для этой смеси рассчитанные значения U_f превышают экспериментальные, что в критических условиях невозможно. Следовательно,

Таблица 5. Массовое содержание водорода в смеси, P_g^{cr} , с $D = 1.7$ мм, рассчитанное по выражению (7), соответствующий удельный объем водорода, скорости горения смесей по ТФГ, U_f [мм/с], и разность экспериментальных и расчетных скоростей горения: $U_{gr} - U_f$ [мм/с]

$X, \%$	$P_g^{cr}, \%$	$V_g^{cr}, \text{см}^3/\text{г}$	U_f	$U_{gr} - U_f$
0	0.41	46	67	27
10	0.52	57	43	17
20	0.78	87	34.5	4.5
30	1.35	150	28	-6.5

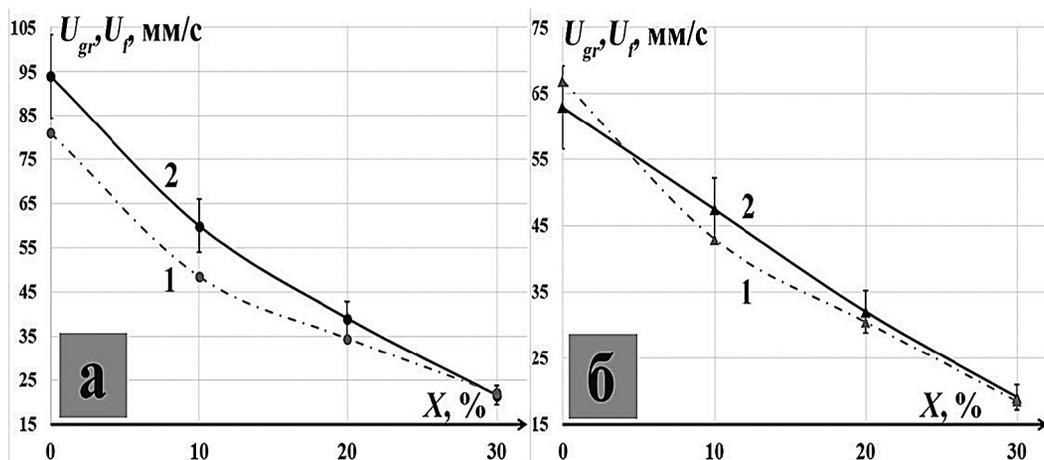


Рис 9. Зависимости скоростей горения U_f (1) и U_{gr} (2) от содержания никрома X : $D = 1.7$ (а) и 0.6 мм (б).

достаточные условия перехода в конвективный режим горения не выполняются.

Проверим выполнение критических условий перехода в конвективный режим горения для смеси $80\%(\text{Ti} + \text{C}) + 20\%\text{NiCr}$ с гранулами размером $D = 1.7$ мм. Полученные расчетные значения U_f отличаются от экспериментальных значений скорости горения U_{gr} гранул с $D = 1.7$ мм примерно на 12%, т.е. практически соответствуют точности наших экспериментов. Как видно из табл. 5, для смесей с большим содержанием $\text{Ti} + \text{C}$ разность $U_{gr} - U_f$ в несколько раз превышает значение, полученное с $X = 20\%$. Поэтому можно считать, что только для смеси $80\%(\text{Ti} + \text{C}) + 20\%\text{NiCr}$ с гранулами размером $D = 1.7$ мм выполняются как необходимые, так и достаточные условия перехода в конвективный режим горения. Следовательно, мы определили состав смеси, отвечающий критическим условиям перехода из кондуктивного в конвективный режим горения. Это смесь $80\%(\text{Ti} + \text{C}) + 20\%\text{NiCr}$ с гранулами размером $D = 1.7$ мм (строка, выделенная жирным шрифтом).

Таким образом, $P_g^{cr} = P_g(X = 20\%)$. Массовую долю водорода, $P_g(X)$, в смесях другого состава можно рассчитать по формуле $P_g(X) = P_g(20)$

$(100 - X)/80$. Расчет дает значения 0.0098, 0.0088 и 0.0068 для $X = 0, 10$ и 30% соответственно. Результаты расчета скоростей горения U_f по формуле (9) для полученных значений $P_g(X)$ в сравнении с экспериментальными скоростями горения представлены на рис. 9а для гранул размером $D = 1.7$ мм и на рис. 9б для $D = 0.6$ мм.

Как видно из рис. 9а, расчетные скорости горения по ТФГ (кондуктивный механизм) при $X = 0, 10$ для смесей из гранул с $D = 1.7$ мм значительно ниже экспериментальных. Поэтому можно считать, что для этих смесей реализуется конвективный режим горения. Для смесей с гранулами размером $D = 0.6$ мм (рис. 9б) расчетные скорости горения по ТФГ хорошо совпадают с экспериментальными данными (ошибка не превышает 10%). Следовательно, для смесей из гранул размером $D = 0.6$ мм реализуется кондуктивный режим горения.

На основании проведенного анализа можно утверждать, что режимы горения гранулированных смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ на основе титана с $D(\text{Ti}) = 60$ мкм зависят не только от содержания никрома в смеси, но и от размера гранул: а) при $D = 0.6$ мм для $0 \leq X \leq 30\%$ реализуется кондуктивный режим горения, который описы-

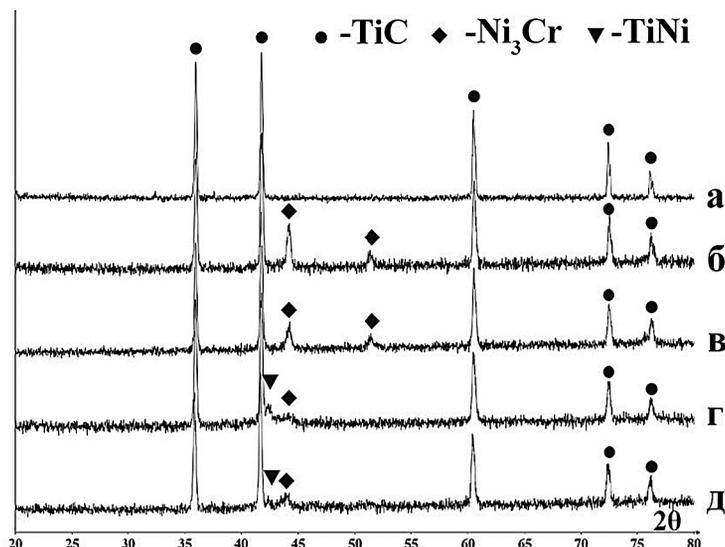


Рис. 10. Данные РФА продуктов горения: а – порошковая смесь Ti + C; б – порошковая смесь, $X = 20\%$, $d(\text{Ti}) = 60$ мкм; в – гранулированная смесь, $X = 20\%$, $d(\text{Ti}) = 60$ мкм; г – порошковая смесь, $X = 20\%$, $d(\text{Ti}) = 120$ мкм; д – гранулированная смесь, $X = 20\%$, $d(\text{Ti}) = 120$ мкм.

вается формулами ТФГ; б) при $D = 1.7$ мм в диапазоне $0 \leq X \leq 20\%$ реализуется конвективный режим горения, а для $X = 30\%$ – кондуктивный.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) продуктов

Данные РФА продуктов горения порошковых и гранулированных смесей приведены на рис. 10. Фазовый состав продуктов синтеза смесей Ti + C ($X = 0$) не зависел от размера частиц титана и типа шихты (порошковая или гранулированная) имел вид, представленный на рис. 10а. Однако при разбавлении смеси никромом вплоть до 20% оказалось, что на состав продуктов синтеза оказывают сильное влияние и размер частиц исходного порошка титана, и тип смеси. Так, для $d(\text{Ti}) = 60$ мкм он был одинаковым у порошковой и гранулированной шихт и включал фазы TiC и Ni₃Cr (рис. 10б и в), что совпадает с данными термодинамических расчетов. В свою очередь, для $d(\text{Ti}) = 120$ мкм характерны слабовыраженные пики связки Ni₃Cr, а также видны побочные фазы интерметаллидов (рис. 10г и д), которых особенно много в порошковой смеси (рис. 10г). Таким образом, для получения целевого фазового состава продуктов горения исследованных смесей, как и в случае карбида титана с никелевой связкой [10], необходимо использовать мелкодисперсный порошок титана.

Анализ результатов РФА продуктов горения показал, что наблюдаемая разница в зависимостях

скоростей горения от состава порошковых и гранулированных смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ при увеличении содержания никрома до 30 мас. % не может быть объяснена изменением фазового состава продуктов горения. Гранулирование исходной шихты дает возможность масштабирования процесса с выбором безопасного кондуктивного режима горения [11] и получения легко измельчаемых продуктов горения того же фазового состава, что и продукты синтеза из порошковых смесей, для размола которых требуются большие затраты времени и энергии.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА МЕЖФАЗОВОГО ОБМЕНА

Для смесей с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм, горящих в конвективном режиме, т. е. при $0 \leq X \leq 20\%$, рассчитав массовый поток газа, можно определить коэффициент теплообмена между газом и смесью, используя подходы из работы [31].

Согласно изложенному в работах [12, 32], коэффициент теплообмена газа с зернистым слоем, α , линейно зависит от массового расхода газа G_g :

$$\alpha(G) = G_g c_g \text{Pr}^{-2/3} (1 - \varepsilon)^{-1} \Psi(\varepsilon) / 4, \quad (10)$$

$$\Psi(\varepsilon) = 1 - 1.164(1 - \varepsilon)^{2/3}.$$

Здесь $\text{Pr} = 0.7$ – число Прандтля для водорода, $\varepsilon = 0.5$ – открытая пористость гранулированной среды, остальные параметры определены выше. Так как в конвективном режиме горения основное

Таблица 6. Коэффициенты теплообмена водорода с гранулированными смесями в конвективном режиме, рассчитанные по формулам (10) и (13)

$X, \%$	ω	$\alpha, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	$\alpha^*, \text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$	α^*/α
0	0.93	1280	22000	17.2
10	1.16	870	12000	13.8
20	1.29	580	20000	34.5

выделение газа происходит за видимым фронтом (фронтом воспламенения), то для массового расхода газа имеем $G_g = U_{gr} P_g \rho_g$. Результаты расчетов коэффициента теплообмена по формуле (10) для смесей с $X = 0, 10, 20\%$ приведены в табл. 6.

С другой стороны, в работе [12] показано, что коэффициент межфазового теплообмена можно оценить по экспериментальным данным (далее обозначаемый как α^*). Учитывая, что в конвективном режиме время зажигания t_{ig} намного меньше характерного времени прогрева гранулы t_h , для описания изменения температуры поверхности во времени $T(\theta, t)$ становится возможным применение модели полубесконечного тела. Тогда выражение для $T(\theta, t)$ при граничных условиях 3-го рода имеет вид [33]

$$[T(\theta, t) - T_0]/(T_g - T_0) = 1 - \Phi(\omega), \quad (11)$$

$$\Phi(\omega) = \exp(\omega^2)[1 - \text{erf}(\omega)], \quad (12)$$

$$\omega = (a_c t_{ig})^{1/2} \alpha^*/\lambda.$$

Здесь λ – коэффициент теплопроводности смеси ($\lambda = 1 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ [30]), ω – аргумент табличной дополнительной функции ошибки $\Phi(\omega)$, $T_g = T_{ad}$ и $T_0 = 300 \text{ К}$. Воспламенение гранулы в потоке примесного газа (водорода) происходит при нагреве ее поверхности до температуры плавления титана [23]. Подставляя в выражение (11) значение $T(\theta, t) = T_{ig} = 1955 \text{ К}$, определим значение ω .

В конвективном режиме перенос тепла газом происходит по направлению движения фронта горения вдоль поверхности гранулы, а прогрев гранулы с поверхности обеспечивается за счет кондуктивного механизма (рис. 8б). Поэтому для оценки времени зажигания t_{ig} используем значения времени передачи горения от гранулы к грануле, $t_{ig,0}$, (табл. 3). Тогда по формуле (12) для α^* получаем выражение

$$\alpha^* = \omega \lambda (a_c t_{ig,0})^{-1/2}. \quad (13)$$

Результаты расчета по формулам (10) и (13) для гранул с $D = 1.7 \text{ мм}$ представлены в табл. 6 для смесей, горящих в конвективном режиме. Срав-

нение результатов расчета показывает, что, как и ранее для смеси $\text{Ti} + \text{C}$, $\alpha^* \gg \alpha$ [12].

Как видно из табл. 6, коэффициент межфазового теплообмена, рассчитанный на основе экспериментальных данных, более чем на порядок превышает значения, полученные на основе теоретического подхода. Следовательно, результаты теоретических расчетов по формуле (15) не могут объяснить наблюдаемых в экспериментах высоких значений скорости горения при $X = 0-20\%$ для гранул с $D = 1.7 \text{ мм}$. По мнению авторов, наблюдаемое сильное отличие коэффициента теплообмена газа с гранулированной смесью от теоретического расчета по формуле (15) связано не столько с отклонением формы реальных гранул и их укладки от идеальной модели, сколько с тем, что метод расчета коэффициента теплообмена [31, 32] предназначен для химически инертных зернистых сред.

При использовании смеси инертных гранул процесс их теплообмена с потоком газа продолжается до достижения гранулой температуры втекающего газа и может лимитироваться скоростью теплообмена внутри гранулы. В наших экспериментах после прогрева до температуры зажигания поверхностного слоя гранулы начинается горение вещества гранулы и стадия инертного прогрева на этом заканчивается. Следовательно, в экспериментах с активными гранулированными смесями нам удалось определить коэффициент теплообмена между поверхностью гранул и фильтрующимся газом в условиях, когда внутренний теплообмен не является лимитирующей стадией.

Такие условия характерны для реакторов с зернистым слоем катализатора, в которых осуществляются экзотермические реакции (например, реакции окисления).

5. ВЫВОДЫ

1. Дано объяснение разницы в скоростях горения порошковых смесей $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$, $0 \leq X \leq 20\%$ с частицами титана размером 60 и 120 мкм при разбавлении нихромом с использованием конвективно-кондуктивной модели горения, учитывающей тормозящее влияние примесных газов.

2. Показано, что в гранулированных смесях на основе титана с $d(\text{Ti}) = 120 \text{ мкм}$ реализуется кондуктивный режим горения.

3. Для гранулированных смесей на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм определены критические условия перехода горения в конвективный режим: смесь из гранул размером $D = 1.7$ мм с $X = 20\%$.

4. Показано, что во всех гранулированных смесях $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ на основе титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм из гранул размером $D = 0.6$ мм реализуется кондуктивный режим горения.

5. Значения коэффициента межфазового теплообмена, рассчитанные по скорости горения гранулированных смесей предложенным методом более чем на порядок превышают оценки по формулам для теплообмена газа в зернистой среде, известным из литературы.

6. Основной причиной различия расчетных и экспериментальных коэффициентов теплообмена газового потока с гранулами является химически активная среда исследуемых составов.

7. Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза исследованных смесей свидетельствует об отсутствии побочных фаз интерметаллидов при использовании порошка титана с $d(\text{Ti}) = 60$ мкм.

Исследование выполнено с использованием оборудования РЦКП ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Yu, B.H., Guan D.H. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2001. V. 20. P. 619.
<https://doi.org/10.1023/A:1010965216385>
2. Chesnokov A.E., Filippov A.A. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 2022. V. 63. P. 329.
<https://doi.org/10.1134/S002189442202016>
3. Bolelli G., Colella A., Lusvarghi L., Morelli S. et al. // Wear. 2020. V. 450–451. № 203273.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203273>
4. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D. & Levashov E.A. // Russ. J. Nonferrous Met. 2019. V. 60. P. 662.
<https://doi.org/10.3103/S1067821219060099>
5. Zhang W., Sui M.L., Zhou Y.Z. et al. // J. Mater. Res. 2003. V. 18. P. 1543.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0213>
6. Borisova A.L., Borisov Y.S. // Powder Metall. Met. Ceram. 2008. V. 47. P. 80.
<https://doi.org/10.1007/s11106-008-0012-5>
7. Солоненко О.П., Овчаренко В.Е., Ульяницкий В.Ю. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. Т. 10. № 5. С. 56.
<https://doi.org/10.7868/S0207352816100206>
8. Bartuli C., Smith R.W., Shtessel E. // Ceram. Int. 1997. V. 23. P. 61.
9. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. и др. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1169.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19110113>
10. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G. et al. // Int. J. Self-Propag. HighTemp. Synth. 2022. V. 31. № 4. P. 195.
<https://doi.org/10.3103/S1061386222040100>
11. Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 23.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
12. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Alymov M.A. // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 558. № 012045.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012045>
13. Костин С.В., Кришеник П.М., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 24.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21010076>
14. Рогачев С.А., Шкадинский К.Г., Кришеник П.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 59.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030098>
15. Беляев А.А., Ермолаев Б.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23080034>
16. Сеплярский Б. С. // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
17. Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г., Селезнев В.А. // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. № 2. С. 186.
18. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Rubtsov N.M., Abzalov N.I. // Combust. and Flame. 2022. V. 236. № 111811.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>
19. Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсиян Г.А. // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
20. Корольченко И.А., Казаков А.В., Кухтин А.С., Крылов В.Л. // Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. 2004. Т. 13. № 4. С. 36.
21. 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>
22. Slezak T., Zmywaczyk J., Koniorczyk P. // Proc. 21th AIP Conf. 2019. P. 2170.
<https://doi.org/10.1063/1.5132738>
23. Мартиросян И.А., Долуханян С.Г., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 4. С. 24.
24. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 3. С. 88.
<https://doi.org/10.15372/FGV20210308>
25. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967.
26. Мукасян А.С., Шугаев В.А., Кирьяков Н.В. // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29. № 1. С. 9.
27. Алдушин А.П., Мержанов А.Г. Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. Новосибирск: Наука, 1988.

28. *Зиновьев В.Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
29. *Шелудяк Ю.В., Кашпоров Л.Я., Калинин Л.А., Цалков В.Н.* Теплофизические свойства компонентов горючих систем: Справочник. М.: НПО ИНФОРМ ТЭИ, 1992.
30. *Ларионов Л.Н., Юрченко Ю.Ф.* Структура и свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1985.
31. *Гольдштик М.А.* Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1984.
32. *Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Рычков А.Д., Шокина Н.Ю.* // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 6. С. 97.
33. *Касацкий Н.Г., Филатов В.М., Найбороденко Ю.С.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Томск: Изд-во Томск. ГУ, 1991.

CONDUCTIVE AND CONVECTIVE COMBUSTION MODES OF GRANULAR MIXTURES OF Ti–C–NiCr

B. S. Seplyarskii^{1*}, R. A. Kochetkov¹, T. G. Lisina¹, N. I. Abzalov¹

¹*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

*E-mail: seplb1@mail.ru

The combustion modes of powder and granular mixtures $(100 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X\text{NiCr}$ ($X = 0-30\%$) containing Ti powders of different dispersion with different amounts of impurity gases in them were investigated. The experimental setup provided filtration of impurity gases released during combustion in the cocurrent direction or through the side surface of the sample. The difference between the experimental burning velocities of powder mixtures with titanium of different fineness is explained using a convective-conductive combustion model. For granular mixtures based on Ti powder with a characteristic size of 120 μm , it was shown that combustion occurs in the conductive mode. Comparison of the combustion velocities of granular mixtures containing Ti powder with particles of a characteristic size of 60 μm in the absence and presence of gas filtration through the sample indicates the transition of combustion to the convective regime. The necessary and sufficient conditions for the transition from conductive to convective combustion are formulated, which makes it possible to determine the composition of the mixture whose combustion occurs in the boundary region. In mixtures based on Ti with a particle size of 60 μm , the conductive combustion regime is observed during the combustion of granules 0.6 mm in size and a mixture with $X = 30\%$ of granules 1.7 mm in size. For mixtures with $X = 0-20\%$ with granules 1.7 mm in size, burning in the convective regime, the interfacial heat transfer coefficients were evaluated using experimental data. Their values are more than an order of magnitude higher than the theoretical ones. The XPA results of the combustion products showed that in order to obtain synthesis products without side phases of intermetallic compounds, it is necessary to use finely dispersed titanium powder.

Keywords: combustion synthesis, cermets, powder mixtures, granules, titanium particle size, impurity gas release, heat transfer coefficient.

REFERENCES

1. Y. Liu, B.H. Yu, D.H. Guan, Z.B. Wang and J. Bi, *J. Mat. Sci. Lett.* **20**, 619 (2001).
<https://doi.org/10.1023/A:1010965216385>
2. A.E. Chesnokov, A.A. Filippov, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **63**, 329 (2022). <https://doi.org/10.1134/S002189442202016>
3. G. Bolelli, A. Colella, L. Lusvarghi, S. Morelli, P. Puddu, E. Righetti, P. Sassatelli and V. Testa, *Wear* **450–451**, 203273 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203273>
4. P.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko and E.A. Levashov, *Russ. J. Nonferrous Met.* **60**, 662 (2019).
<https://doi.org/10.3103/S1067821219060099>
5. W. Zhang, M.L. Sui, Y.Z. Zhou et al., *J. Mater. Res.* **18**, 1543 (2003). <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0213>
6. A.L. Borisova, Y.S. Borisov, *Powder Metall. Met. Ceram.* **47**, 80 (2008).
<https://doi.org/10.1007/s11106-008-0012-5>
7. O. P. Solonenko, V.E. Ovcharenko, V. Yu. Ulianitsky et al., *J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **10** (5), 1040 (2016).
<https://doi.org/10.1134/S1027451016050402>
8. C. Bartuli, R.W. Smith, E. Shtessel, *Ceram. Int.*, **23**, 61 (1997).
9. B.S. Seplyarsky, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, et al. *Inorg. Mater.* **55** (11), 1104 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S0020168519110116>
10. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, et al., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **31** (4), 195 (2022).
<https://doi.org/10.3103/S1061386222040100>
11. B.S. Seplyarskii, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, and T.G. Lisina, *Rus. J. Phys. Chem. B* **15** (2), 242 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S199079312102010X>
12. B. S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, and M.A. Alymov, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* **558**, 012045 (2019).
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/558/1/012045>
13. S.V. Kostin, P.M. Krishenik and S.A. Rogachev, *Rus. J. Phys. Chem. B* **15**, 68 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S1990793121010073>
14. S.A. Rogachev, K.G. Shkadinskii and P.M. Krishenik, *Rus. J. Phys. Chem. B* **16**, 680 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020099>
15. A.A. Belyaev and B.S. Ermolaev, *Rus. J. Phys. Chem. B* **17**, 915 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312304022X>
16. B.S. Seplyarskii, *Dokl. Phys. Chem.* **396** (4-6), 130 (2004).
<https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
17. T.S. Azatyan, V.M. Mal'tsev, A.G. Merzhanov, V.A. Seleznev, *Combust. Explos. Shock Waves* **13** (2), 156 (1977).
<https://doi.org/10.1007/BF00754993>
18. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, N.M. Rubtsov, and N.I. Abzalov, *Combust. and Flame* **236**, 111811 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111811>

19. A.A. Zenin, A.G. Merzhanov, G.A. Nersisyan, *Combust. Explos. Shock Waves* **17** (1), 63 (1981).
<https://doi.org/10.1007/BF00772787>
20. I. A. Korol'chenko, A. V. Kazakov, A. S. Kukhtin, and V. L. Krylov, *Pozharovzryvobezopasnost' Veshch. Mater.* **13** (4), 36 (2004) (in Russian).
21. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* **17** (2), 134 (2017).
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
22. T. Slezak, J. Zmywaczyk, P. Koniorczyk, *21AIP Conf. Proc.* 2170 (2019).
<https://doi.org/10.1063/1.5132738>
23. N.A. Martirosyan, S.K. Dolukhanyan and A.G. Merzhanov, *Combust. Explos. Shock Waves.* **17** (4), 369 (1981).
<https://doi.org/10.1007/BF00761202>
24. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, and N.I. Abzalov, *Combust. Explos. Shock Waves* **57** (3), 334 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S0010508221030084>
25. A. V. Lykov, *The Theory of Heat Conductivity* (Moscow: Vyssh.Shkola, 1967) (in Russian).
26. A.S. Mukas'yan, V.A. Shugaev, and N.V. Kir'yakov, *Combust. Explos. Shock Waves* **29** (1), 7 (1993).
<https://doi.org/10.1007/BF00755319>
27. A. P. Aldushin and A. G. Merzhanov, *In: Theory of filtration combustion: overview and status of research* (Novosibirsk: Nauka, 1988) (in Russian).
28. V. E. Zinov'ev, *Thermophysical Properties of Metals at High Temperatures* (Moscow: Metallurgiya, 1989) (in Russian).
29. Yu.V. Sheludyak, L.Ya. Kashporov, L.A. Malinin, V.N. Tsalkov, *Thermophysical properties of components of combustible systems* (Moscow, 1992) (in Russian).
30. L.N. Larikov, Yu.F. Yurchenko, *Structure and properties of metals and alloys* (Kiev, Naukova Dumka, 1985) (in Russian).
31. M.A. Goldshtik, *Transfer processes in granular layer* (Novosibirsk: Institute of Thermophysics of the Siberian Branch of the USSR Acad. Science, 1984) (in Russian).
32. L.K. Gusachenko, V.E. Zarko, A.D. Rychkov, et al., *Combust. Explos. Shock Waves* **39** (6), 694 (2003).
<https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000007683.81353.91>
33. N.G. Kasatskii, V.V. Filatov, and Yu.S. Naiborodenco, *In: Self-propagating High-Temperature Synthesis* (Tomsk: Tomsk Univ., 1991) (in Russian).