

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ПРИМЕСНОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ НА МАКРОКИНЕТИКУ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ Ti–C–V ДЛЯ ПРЕССОВАННЫХ КОМПАКТОВ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

© 2024 г. Д. С. Васильев^{1*}, Б. С. Сеплярский^{1**}, Н. А. Кочетов¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черногловка, Россия

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

**E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023

После доработки 16.01.2024

Принята в печать 22.01.2024

Проведено исследование влияния механической активации системы $100-x(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Ti}+2\text{V})$ на закономерности горения образцов с различной макроструктурой: прессованных компактов с относительной плотностью 0.53–0.6 и гранул насыпной плотности размером 0.6–1.6 мм. Установлено, что механическая активация порошков приводит к постепенному снижению скорости горения прессованных образцов по мере увеличения содержания Ti+2V в смесях – нисходящая зависимость, в то время как увеличение содержания Ti+2V в компактах из неактивированных порошков приводит к увеличению скорости горения – восходящая зависимость. Полученные результаты противостоят теоретическим представлениям о влиянии механической активации на процесс горения, в соответствии с которыми скорость горения должна возрастать. Одним из важных факторов, влияющих на изменение скоростей горения, является примесное газовыделение. Впервые экспериментально определено влияние механической активации на закономерности горения гранулированных смесей. Установлено, что скорости горения гранулированных смесей выше, чем порошковых, для всех исследованных составов. Показано, что скорость горения гранулированных смесей из активированного порошка в среднем в 3 раза выше по сравнению с гранулами из неактивированного порошка. При этом зависимость скорости горения от массового содержания Ti+2V имеет локальный минимум, который, вероятно, связан с особенностями процесса механической активации.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация, закономерности горения, макрокинетика, система TiC–TiV₂, гранулирование, примесное газовыделение.

DOI: 10.31857/S0207401X24080045

ВВЕДЕНИЕ

Процесс горения порошковых систем давно является объектом интенсивных научных исследований, направленных на установление взаимосвязей между термодинамикой, кинетикой и свойствами конечного продукта. Эти исследования очень важны, поскольку существует прямая связь между пониманием природы процесса горения гетерогенных конденсированных порошковых сред и развитием технологической области создания перспективных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Этот метод зарекомендовал себя как простой и удобный инструмент для получения

широкого класса материалов – от производства высокотемпературной керамики и интерметаллидных сплавов до перспективных металло- и керамоматричных композитов [1–4].

Одним из востребованных керамоматричных композитов, который можно получать методом СВС, является система TiC–TiV₂. Она обладает рядом достоинств, позволяющих использовать ее в достаточно широком спектре технологических решений [5–9]. В системе TiC–TiV₂ отлично сочетаются физико-механические свойства, износостойкость, термическая стабильность и стойкость к термическому удару, высокая температура плавления [7, 10, 11].

Любой технологический процесс требует соблюдения большого набора разносторонних факторов, влияющих на свойства конечного продукта. Метод СВС не является исключением. Исследование процессов горения сопряжено с определенными трудностями, которые вызваны высокотемпературной экзотермической реакцией в узколокальной зоне. Неожиданно сильное влияние на макрокинетические закономерности горения в процессах СВС оказал примесный газ (ПГ), содержащийся в исходных порошках [12–15]. Снизить влияние ПГ на процесс горения можно двумя путями: термовакуумной обработкой (ТВО) порошков или гранулированием исходной порошковой шихты. Главным недостатком ТВО является сложность подбора параметров обработки, а именно температуры и времени. При низкой температуре не удастся обеспечить полной дегазации порошков, а высокая температура может приводить к образованию продуктов или спеканию порошковых частиц. Гранулирование является более простым и эффективным подходом, поскольку позволяет минимизировать влияние ПГ на физическом уровне, за счет повышения пористости и увеличения газопроницаемости засыпки. Переход от порошковой шихты к гранулам позволяет избежать сложностей, связанных с ТВО, и углубить понимание процесса горения гетерогенных смесей. Например, удалось обнаружить и экспериментально подтвердить переход горения “безгазовых” систем в конвективный режим [16, 17].

Активно изучается влияние механической активации (МА) исходных порошков на процесс горения СВС систем [18–27]. При МА на порошковые частицы оказывается сильное механическое воздействие, приводящее к изменению исходной структуры: образованию композитных частиц, наклепу, агломерации, налипанию, изменению формы и характерных размеров исходных реагентов вплоть до наноуровня [18, 19]. Механическая активация позволяет реализовать горение слабоэкзотермических составов, в которых невозможна самоподдерживающаяся реакция без предварительного подогрева [19–21, 24]. Также МА приводит к снижению температуры воспламенения [22, 25]. В работах [23, 24] показано, что МА способствует увеличению количества примесных газов в порошковой шихте, что, в свою очередь, приводит к более значительному удлинению

образцов в процессе горения по сравнению с образцами из неактивированных порошков и даже к их разрушению.

Таким образом, можно констатировать, что пониженная температура воспламенения и повышенное содержание газов в МА-смесях ограничивают температурный режим ТВО, обеспечивающий эффективную дегазацию. Основной массив научно-исследовательских данных о влиянии МА на закономерности горения был получен на прессованных образцах. Однако в большинстве работ влияние ПГ при интерпретации результатов экспериментальных данных не учитывается [18, 21, 22, 26].

Цели работы:

- установить влияние механической активации исходных порошков на закономерности горения гранулированных смесей насыпной плотности состава $Ti-C-V$ и на фазовый состав конечного продукта;
- сопоставить полученные значения скоростей горения гранулированных смесей из механически активированных порошков с результатами для прессованных образцов.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные об используемых в работе порошках и реагентах представлены в табл. 1. Смеси исходных составов $(100-x)(Ti+C)-x(Ti+2V)$ при $x = 0, 20, 40, 60, 80, 90, 100$ мас.% перемешивали в фарфоровой ступке в течение 10 мин до получения визуальной однородности. Такой способ перемешивания порошков использовался как основной для прессованных компактов из исходных порошков и как предварительный для прессованных компактов и гранулированных смесей из МА-порошков. Смеси, которые использовали для получения гранул из неактивированных порошков, перемешивались в смесителе гравитационного типа в течение 4 ч. В качестве мелящих тел использовали стальные шары диаметром 10 мм: соотношение масс порошковой засыпки и мелящих тел составляет 1:1, скорость перемешивания – 60 об/мин.

Механическую активацию шихты проводили в механоактиваторе АГО2 (Россия) с водяным охлаждением при ускорении 90g в воздушной атмосфере с использованием стальных шаров диа-

Таблица 1. Порошковые материалы и реагенты

Материал	Марка	Размер частиц, мкм	
		до 50 мас. %	до 90 мас. %
Ti	ПТМ	< 105	< 169
С (сажа)	П-803	< 2.5	< 4
В (аморфный)	Б-99А	< 2.35	< 13
Спирт этиловый (95%)	—	—	—
Поливинилбутираль	SD-4	—	—
Аргон (99.987%)	1 сорт	—	—

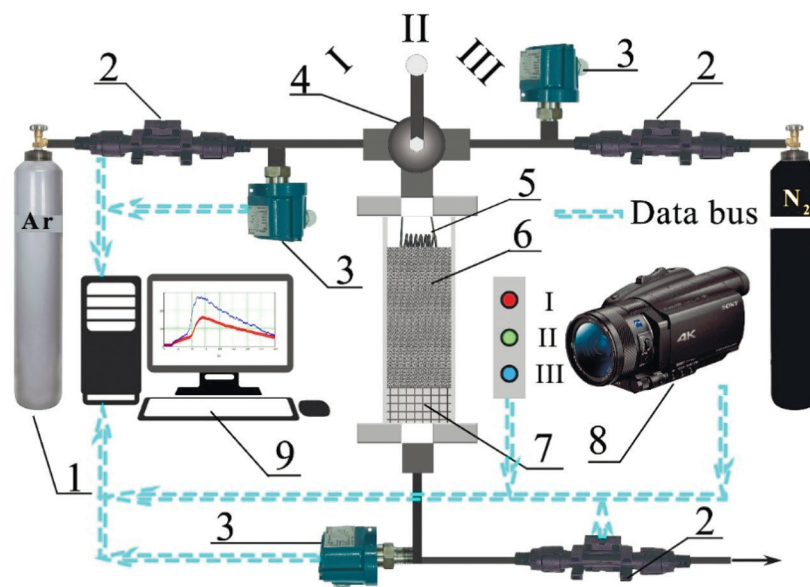


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с аргонem, 2 – датчики расхода аргона, 3 – датчики давления газа, 4 – переключатель газа (I – азот, II – аргон, III – подача перекрыта), 5 – вольфрамовая спираль, 6 – шихта, 7 – подложка, 8 – цифровая видеокамера, 9 – персональный компьютер для записи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

метром 9 мм: соотношение массы шаров к массе шихты в барабанах активатора составляет 20:1, продолжительность МА – 5 мин.

Прессованные образцы представляют собой таблетки цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 12–15 мм. Масса образцов составляла от 2 до 2.3 г, давление прессования варьировалось от 100 до 110 кг/см² для исходной смеси и от 125 до 150 кг/см² для активированной смеси. После МА образуются композитные частицы, что приводит к увеличению давления прессования для достижения необходимых значений плотности [27].

Исследование закономерностей горения прессованных образцов осуществляли в бомбе постоянного давления в инертной среде аргона при давлении 1 атм [23, 28]. Зажигание инициировалось нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава Ti+2B с верхнего

торца образца для обеспечения стабильных условий зажигания. Значения скоростей горения образцов определяли как среднее по результатам нескольких экспериментов, погрешность не превышала 10%.

Для получения гранул подготовленную порошковую шихту (как из МА-смеси, так и смешанную в гравитационном смесителе) смешивали с жидким связующим компонентом, в качестве которого использовался 4%-ный раствор поливинилбутирала в этиловом спирте. Полученную пастообразную массу протирали через лабораторное сито с размером ячейки 1.6 мм. Далее гранулы сушили на воздухе в течение 10–12 ч и просеивали на вибросите. В работе использовали фракцию гранул размером 0.6–1.6 мм.

Исследование закономерностей горения гранулированных смесей осуществляли на экспери-

ментальной лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1 [16]. Гранулированную смесь засыпали в кварцевую трубку, в один конец которой предварительно была вставлена металлическая сетка со слоем минеральной ваты (Al_2O_3) толщиной 2–3 мм. Далее ее 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 позволяет избежать усадки в процессе горения. Зажигание осуществляли с верхнего торца образца, пропуская электрический ток через вольфрамовую спираль.

Процесс горения записывали на цифровую видеокамеру FDR AX-700 производства компании Sony (Japan) со скоростью съемки 100–250 кадр/с. При последующей покадровой обработке видеозаписей определяли скорость видимого фронта горения. 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 Микросайзер модификации 201С производства ООО “ВА Инсалт” (С.-Петербург), изображение микроструктуры получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) компании Carl Zeiss (Germany). Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов горения определяли на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматическом $\text{Cu}(K_\alpha)$ излучении. Дифрактограммы были получены в режиме ступенчатого сканирования в диапазоне углов $20\text{--}80^\circ$. Результаты анализировали по базе данных PDF-2. Адиабатическую температуру горения смесей рассчитывали, используя программный комплекс THERMO (<http://www.ism.ac.ru/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для краткости изложения в тексте работы введено обозначение используемых составов от массового содержания $\text{Ti}+2\text{B}$. Например, состав $(100-x)(\text{Ti}+\text{C})-x(\text{Ti}+2\text{B})$ при $x = 20$ и 80 мас. % обозначается как 20($\text{Ti}+2\text{B}$) и 80($\text{Ti}+2\text{B}$), а при $x = 0$ и 100 мас. % – как ($\text{Ti}+\text{C}$) и ($\text{Ti}+2\text{B}$) соответственно.

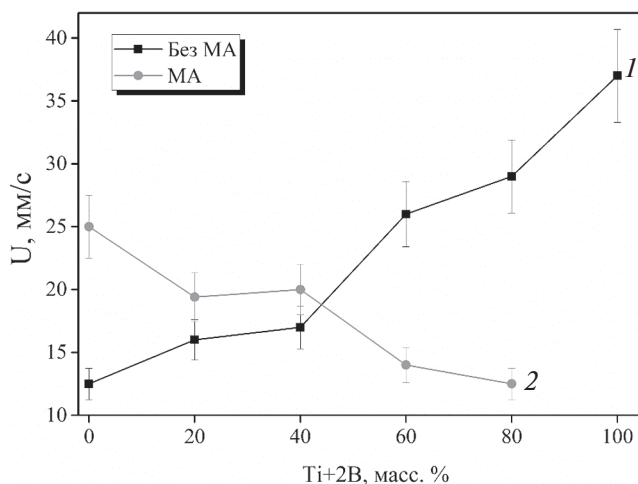


Рис. 2. Зависимость скорости горения прессованных компактов от массового содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ до (1) и после МА (2).

Зависимости скорости горения прессованных компактов из исходной порошковой шихты и шихты после МА от массового содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ приведены на рис. 2. Увеличение содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ сопровождается ростом скорости горения образцов из неактивированных смесей. Механическая активация порошков приводит к интересным результатам – характер зависимости меняется на нисходящий. Скорость горения состава $\text{Ti}+\text{C}$ после МА увеличивается в 2 раза, но по мере роста содержания $\text{Ti}+2\text{B}$ скорости горения МА-смесей начинают снижаться, и при содержании $\text{Ti}+2\text{B} \geq 60\%$ скорость становится ниже, чем у образцов из неактивированных смесей. Адиабатическая температура горения изучаемых составов, согласно термодинамическим расчетам в программе THERMO, снижается с 3290 К для ($\text{Ti}+\text{C}$) до 3193 К для 40($\text{Ti}+2\text{B}$) и не изменяется вплоть до состава ($\text{Ti}+2\text{B}$). Следовательно, температура горения не может быть причиной как существенного роста скоростей горения в смесях без МА, так и уменьшения скоростей в активированных смесях.

Из литературы известно, что МА смесей приводит к изменению структуры исходных порошков (увеличивается поверхность контакта, достигаются более равномерное перемешивание и уменьшение размеров компонентов, очищается поверхность и снижается температура зажигания), в результате чего повышается химическая активность исходных порошков. Однако полученные экспериментальные данные не соответствуют сложившимся представлениям о влиянии МА на процесс

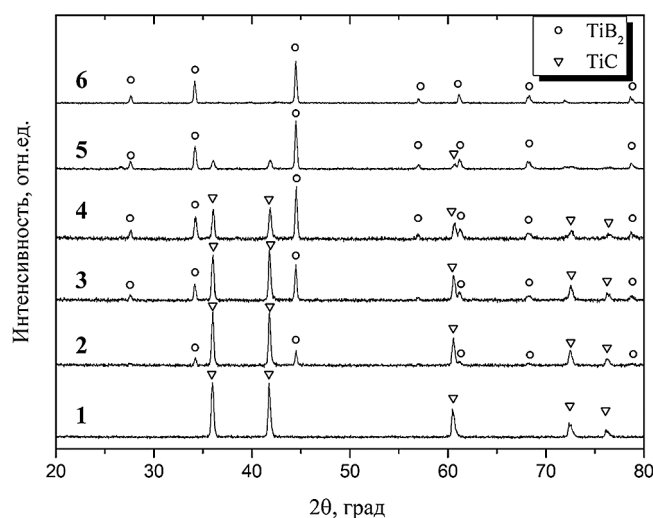


Рис. 3. Типичные рентгенограммы продуктов горения: 1 – (Ti+C), 2 – 20(Ti+2B), 3 – 40(Ti+2B), 4 – 60(Ti+2B), 5 – 80(Ti+2B), 6 – (Ti+2B).

горения [18]. В соответствии с классической кондуктивной теорией горения [1, 29] снижение скорости горения активированных смесей с содержанием $\text{Ti}+2\text{B} \geq 40\%$, по сравнению с неактивированными, свидетельствует об уменьшении скорости химической реакции.

Объяснить полученные результаты позволяет конвективно-кондуктивная модель горения (ККМГ) [12, 30]. В этой модели движущим процессом распространения фронта волны горения является растекание расплава одного из легкоплавких компонентов под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а за фронтом – к увеличению. Авторами работ [13, 24] отмечено, что МА порошков приводит к увеличению количества ПГ в смеси; в результате образцы в процессе синтеза удлиняются либо разрушаются. В соответствии с ККМГ основной причиной снижения скорости горения образцов из активированных порошков является примесный газ, выделяющийся перед фронтом горения.

Типичный вид рентгенограмм продуктов горения смесей $(100-x)(\text{Ti}+\text{C})-x(\text{Ti}+2\text{B})$ представлен на рис. 3. Продукты горения состоят из двух основных фаз: TiC и TiB_2 . Фазовый состав пресованных компактов и гранулированных смесей из исходных и механически активированных порошков полностью совпадает. Механическая ак-

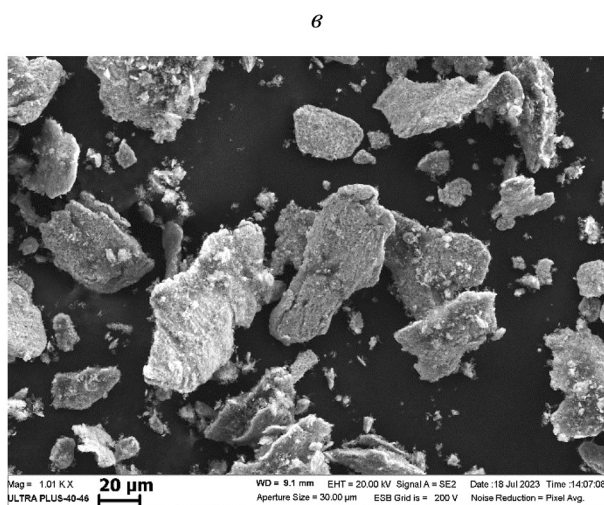
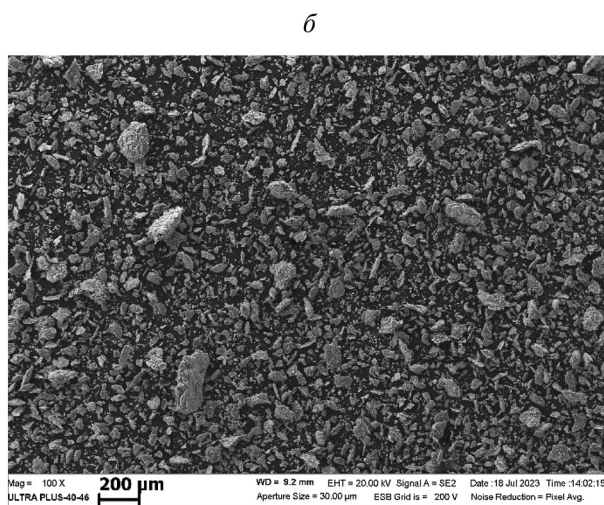
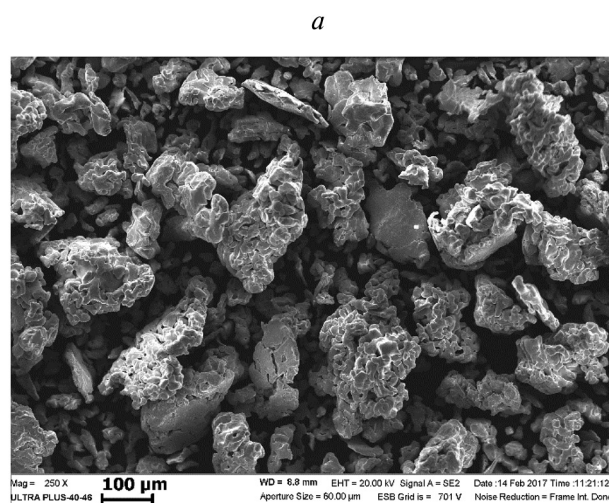


Рис. 4. Изображения СЭМ исходного порошка титана (а) и МА-смеси состава 60(Ti+2B) (б, в).

тивация порошков и гранулирование не приводят к изменению фазового состава. Однако важно отметить, что МА состава (Ti+2B) в течение 5 мин приводит к образованию продукта TiB_2 .

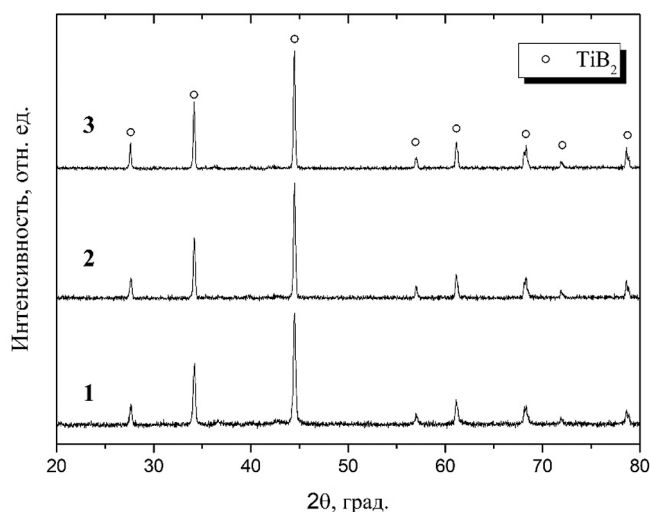


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов состава (Ti+2B) после МА в течение 5 мин (1) продукта горения прессованного образца (Ti+2B) из неактивированной шихты (2), продукта горения гранулированного образца (Ti+2B) из неактивированной шихты (3).

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения исходного порошка титана и МАсмеси состава 60(Ti+2B). Исходный порошок титана имеет неправильную форму с дендритной структурой. Механоактивация порошков приводит к снижению размеров частиц титана и образованию композитных частиц, имеющих расплюсненно-слоистую форму.

Методом РФА установлено (рис. 5), что механическая активация состава (Ti+2B) в течение 5 мин при 90g приводит к образованию продукта TiB_2 . Этот эффект был зафиксирован в ранее опубликованных работах [23, 27]. Например, в работе [23] продукт TiB_2 образовывался после синтеза в течение 8 мин, а в работе [27] — после 5 мин. Вероятно, время, необходимое для получения TiB_2 в процессе МА, зависит от особенностей исходного порошка титана.

На рис. 6 представлены микрофотографии продуктов горения прессованных компактов из исходных и МАсмесей. Горение компактов из исходных смесей (рис. 6а) сопровождается существенным удлинением образцов без разрушения. Относительное удлинение образцов составляет от 15 до 33%. После МА образцы в процессе синтеза полностью разрушаются, не сохраняя исходную форму (рис. 6б). Причиной значительного удлинения и разрушения является выделение примесного газа в процессе горения, которое приводит к существенному изменению макрострук-

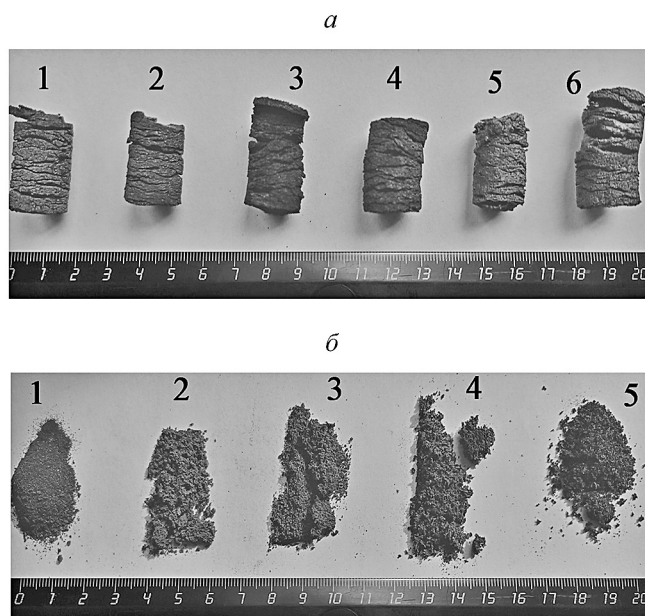


Рис. 6. а — Продукты горения прессованных компактов из исходных смесей: 1 — (Ti+C), 2 — 20(Ti+2B), 3 — 40(Ti+2B), 4 — 60(Ti+2B), 5 — 80(Ti+2B), 6 — (Ti+2B); б — продукты горения прессованных компактов из МА-смесей: 1 — (Ti+C), 2 — 20(Ti+2B), 3 — 40(Ti+2B), 4 — 60(Ti+2B), 5 — 80(Ti+2B).

туры образцов. Данный факт важно учитывать при проектировании СВС оборудования и масштабировании процесса.

Результат исследования закономерностей горения гранулированных составов представлен на рис. 7. В гранулированных образцах (в отличие от порошковых) можно выделить три масштабных уровня: макроуровень — образец в целом; мезоуровень — гранулы; микроуровень — частицы исходных порошков. Эту особенность гранулированных смесей необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных результатов. При измерении видимой скорости горения гранула выступает в виде базовой единицы отсчета (реакционной ячейки). Поэтому отклонение фронта волны горения на расстояние, равное размеру гранулы, неизбежно, так как гранула в этом случае является базовой единицей гетерогенности. Из прошлых работ авторов [31–33] известно, что закономерности горения гранулированных смесей на масштабном уровне образца и отдельной гранулы различаются. На масштабном уровне гранулы горение реакционной смеси является конвективным за счет течения расплава, так как нивелировано влияние примесного газовыделения. Поскольку на масштабном уровне образца гра-

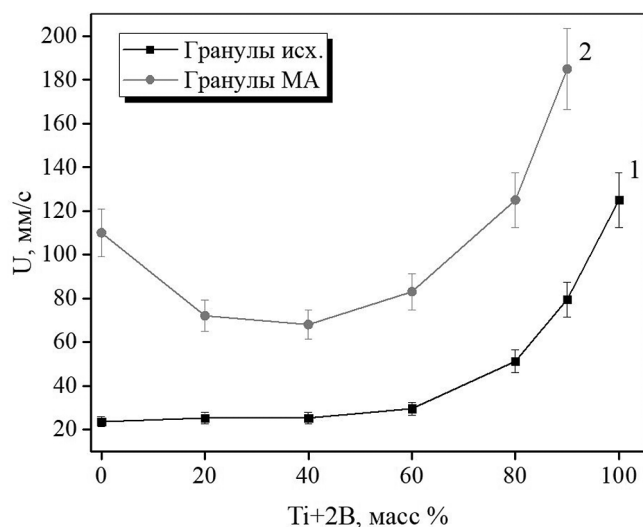


Рис. 7. Зависимость скорости горения гранулированных смесей от массового содержания Ti+2B до (1) и после МА (2).

нулы являются физически выделенными реакционными ячейками, то в случае, когда расплав не вытекает за пределы гранул, воспламенение следующей гранулы является следствием кондуктивной теплопередачи. Далее по тексту такой режим горения гранулированных образцов будет называться кондуктивным. В другом режиме воспламенение поверхности гранул происходит вследствие нагрева потоком газа, который фильтруется в направлении движения волны горения. Газ состоит из продуктов разложения органической связки (поливилбутирала) и примесных газов, выделяющихся из порошков, основная масса которых (более 90 мас.%) приходится на водород [14]. Такой режим горения далее по тексту будет называться конвективным.

В гранулированных образцах из МА-смесей уже можно выделить четыре масштабных уровня, влияющих на скорость горения: образец в целом; гранулы; композитные частицы, образовавшиеся в результате МА; слои исходных реагентов внутри композитных частиц. Обычно толщина этих слоев не превышает 1–2 мкм. Следовательно, для гранулированных МА-смесей микроуровень – слои субмикронных размеров исходных реагентов внутри композитных частиц.

Зависимость скорости горения гранулированных смесей из неактивированных порошков от содержания Ti+2B имеет два характерных участка, соответствующих содержанию $Ti+2B \leq 60$ и $Ti+2B > 60$ мас.%. Скорость горения на первом линейном

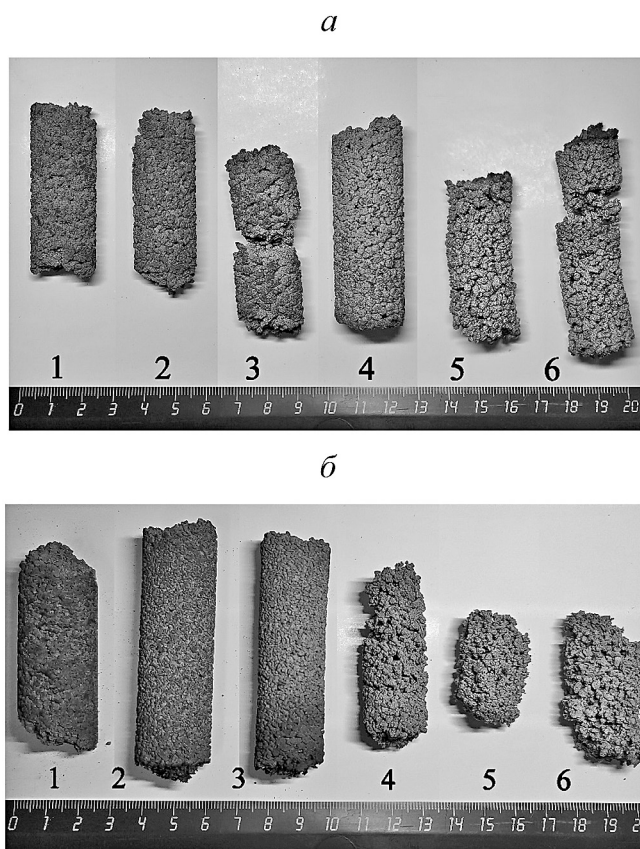


Рис. 8. а – Продукты горения гранулированных образцов из неактивированных смесей: 1 – (Ti+C), 2 – 20(Ti+2B), 3 – 40(Ti+2B), 4 – 60(Ti+2B), 5 – 80(Ti+2B), 6 – (Ti+2B); б – из активированных смесей: 1 – (Ti+C), 2 – 20(Ti+2B), 3 – 40(Ti+2B), 4 – 60(Ti+2B), 5 – 80(Ti+2B), 6 – 90(Ti+2B)

участке изменяется от 23.5 до 29.5 мм/с для составов (Ti+C) и 60(Ti+2B) соответственно. В работе [33] экспериментально подтверждено, что состав Ti+C из аналогичных порошков титана и сажи, синтезируемый в аналогичных условиях при применении той же методики гранулирования, горит в кондуктивном режиме (передача тепла от сгоревшей гранулы к несгоревшей происходит за счет теплопроводности). Поскольку скорости горения составов с содержанием $Ti+2B \leq 60\%$ отличаются незначительно, то можно утверждать, что эти смеси горят по кондуктивному режиму. Логично предположить, что значительный рост скорости горения смесей с содержанием $Ti+2B > 60\%$ связан с переходом горения в конвективный режим.

Скорость горения гранулированных смесей из МА-порошков значительно выше по сравнению с гранулами из исходных порошков. Скорость горения состава (Ti+C) после МА возрастает в 4.7

раза. Скорости горения МА-составов, содержащих $Ti+2B$, в среднем в 2.7 раза выше по сравнению со смесями из неактивированных порошков. Для гранулированных МА-смесей увеличение массового содержания $Ti+2B$ до 60 мас.%. приводит к снижению скорости горения относительно состава ($Ti+C$). Полученные данные указывают на существенное влияние макроструктуры образцов на величину скорости горения и характер ее зависимости от массового содержания $Ti+2B$. Обеспечив свободный отвод примесных газов за счет грануляции, т.е. увеличив газопроницаемость засыпки, удалось зафиксировать рост скорости, который невозможно было наблюдать для прессованных компактов. Рост скорости во всем изученном диапазоне МА-составов связан с повышением химической активности компонентов, а также с повышенным содержанием примесного газа, способствующего реализации режима горения. Чтобы разделить влияние примесного газовойделения и химической активности компонентов на скорость горения, необходимо провести дополнительные экспериментальные исследования, аналогичные тем, которые были выполнены в работе [34]. Однако уже полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение условий сжигания приводит не только к количественному изменению скорости горения, но и к качественно другим зависимостям скорости горения от состава смеси.

На рис. 8 представлены микрофотографии продуктов горения гранулированных образцов из исходных и МА-порошков. После горения все образцы сохраняют исходные размеры, усадки и удлинения образцов не наблюдаются. Следует отметить, что при содержании $Ti+2B > 40$ мас.%. образцы более пористые, достаточно хрупкие и легко разрушаются при извлечении из кварцевого реактора. Отдельные гранулы сохраняют исходную форму. Эти данные принципиально отличаются от результатов по влиянию процесса горения на форму и структуру конденсированных продуктов синтеза, как из исходных, так и из МА-порошков. Если прессованные образцы из исходных смесей сохраняли свою форму и только растрескивались и увеличивались в высоту, то образцы из МА-смеси полностью разрушались (см. рис 6).

Из полученной зависимости скорости горения гранулированных МА-смесей от состава следует,

что добавление к смесям ($Ti+C$) и ($Ti+2B$) даже небольшого количества третьего компонента приводит к заметному снижению скорости горения. Причиной этого может быть защитный (ингибирующий) эффект мелкодисперсных компонентов смеси. Например, в 100 граммах МА-смеси состава $90(Ti+2B)$ содержится всего 2 г сажи, а в смеси состава $80(Ti+2B)$ — 4 г, однако такое незначительное изменение состава смеси приводит к снижению скорости горения с 185 до 125 мм/с. Наличие минимума на кривой 2 рис. 7, вероятно, связано с особенностью процесса МА, так как на кривой 1 для гранулированных смесей из неактивированных порошков локальный минимум отсутствует. Добавление третьего компонента в систему приводит к усложнению процесса механической активации. Сделанные предположения требуют дополнительной экспериментальной проверки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования показывают, что изменение макроструктуры как исходных, так и МА-смесей с применением гранулирования в условиях спутной фильтрации примесных газов оказывает значительное влияние на величину скорости горения смесей $(100 - x)(Ti+C) + x(Ti+2B)$ и приводит к качественному изменению характера ее зависимости от массового содержания $Ti+2B$.

Исследование влияния механической активации на процесс горения при использовании прессованных компактов приводит к ограниченному (частному) результату, который не охватывает всей сущности процесса. Изменение исходной макроструктуры с использованием гранулирования открывает новые перспективы к более глубокому пониманию влияния МА на процесс горения за счет возможности разделения двух важнейших факторов — примесного газовойделения и химической активности смеси.

Авторы работы признательны И.Д. Ковалеву за рентгенофазовое исследование смесей и продуктов синтеза, А.О. Сиваковой за получение микрофотографий частиц.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
2. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al // Intern. Mater. Rev. 2017. V.62. № 4. P. 203. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
3. Nersisyan H.H., Lee J.H., Ding J.R. et al. // Prog. Energy Combust. Sci. 2017. V. 63. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.002>
4. Morsi K. J. Mater. Sci. 2012. V. 47. № 1. P. 68. <https://doi.org/10.1007/s13632-013-0071-y>
5. Levashov E.A., Kosayanin V.I., Krukova, L.M. et al. // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 92. № 1–2. P. 34. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03083-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03083-6)
6. Yang F., Qin Q., Shi T. et al. // Ceram. Intern. 2019. V. 45. № 4. P. 4243. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.096>
7. Vallauri D., Adrian I.A., Chrysanthou A. // J. Eur. Ceram. 2008. V. 28. №. 8. P. 1697. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
8. Zhang Y., Wang B., Dong B. et al. // Tribol. Lett. 2023. V. 71. № 84. <https://doi.org/10.1007/s11249-023-01756-x>
9. Pugacheva N., Kryuchkov D., Bykova T. et al // Materials. 2023. V. 16. № 8. P. 3204. <https://doi.org/10.3390/ma16083204>
10. Ziemnicka-Sylwester M. // Materials. 2013. V. 6. № 5. P. 1903. <https://doi.org/10.3390/ma6051903>
11. Yang Y.F., Wang H.Y., Liang Y.H. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 445–446. № 15. P. 398. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.062>
12. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. Cham: Springer, 2017.
13. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 42. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22010071>
14. Nikogosov V.N., Nersisyan G.A., Sherbakov V.A. et al. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1999. V. 8. № 3. P. 321.
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., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 23. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030109>
17. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С.57. <https://doi.org/10.15372/FGV20190307>
18. Погачев А.С. // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 875. <https://doi.org/10.1070/RCR4884>
19. Корчагин М.А. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 55. № 5. С. 77. <https://doi.org/10.15372/FGV20150509>
20. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2020. Т. 39. №. 9. С. 39. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058>
21. Matveev A., Promakhov V., Nikitin P. et al. // Materials. 2022. V. 15. №. 7. P. 2668. <https://doi.org/10.3390/ma15072668>
22. Корчагин М.А., Гаврилов А.И., Зарко В.Е. и др. // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 6. С. 58. <https://doi.org/10.15372/FGV20170607>
23. Кочетов Н.А. // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58. № 2. С. 49. <https://doi.org/10.15372/FGV20220205>
24. Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С., Шукин А.С. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 63. <https://doi.org/10.15372/FGV20190308>
25. Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C. et al. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5227. <https://doi.org/10.1023/b:jmsc.0000039215.28545.2f>
26. Bogatov Y.V., Shcherbakov V.A. // Russ. J. Non-Ferr. 2021. V. 62. P. 248. <https://doi.org/10.3103/S1061386223030032>
27. Кочетов Н.А., Вадченко С.Г. // ФГВ. 2015. Т. 51. № 4. С. 77. <https://doi.org/10.15372/FGV20150410>
28. Kochetov N.A., Sytshev A.E. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>
29. Aldushin A.P., Martemyanova T.M., Merzhanov A.G. et al. // Combust. Explos. Shock Waves. 1972. V. 8. № 2. P. 159. <https://doi.org/10.1007/BF00740444>
30. Сеплярский Б.С. // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
31. 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>
32. Vorotilo S., Kiryukhantsev-Korneev V., Seplyarskii B.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 5. P. 412. <https://doi.org/10.3390/cryst10050412>
33. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 1. С. 65. <https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
34. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Физика горения и взрыва. 2021. V. 57. № 3. P. 88. <https://doi.org/10.15372/FGV20210308>

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION AND IMPURITY GAS RELEASE ON THE MACROKINETICS OF COMBUSTION AND THE PRODUCT STRUCTURE IN THE Ti–C–B SYSTEM FOR PRESSED COMPACTS AND GRANULATED MIXTURES

D. S. Vasilyev*, B. S. Seplyarskii**, N. A. Kochetov

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

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

**E-mail: seplb1@mail.ru

The influence of mechanical activation of the system $100-x(\text{Ti}+\text{C})+x(\text{Ti}+2\text{B})$ on the character of combustion of samples with different macrostructure: pressed compacts with relative density of 0.53–0.6 and bulk density granules of 0.6–1.6 mm size has been investigated. It was found that mechanical activation of powders leads to a gradual decrease in the combustion rate of pressed samples with increasing Ti+2B content in the mixtures (a descending dependence), and increasing Ti+2B content in compacts from nonactivated powders leads to an increase in the combustion rate (an ascending dependence). The obtained results contradict the theoretical ideas about the influence of mechanical activation on the combustion process, according to which the combustion rate should increase. One of the important factors influencing the change in the combustion rate is the release of impurity gases. For the first time the influence of mechanical activation on the character of combustion of granular mixtures was experimentally determined. It was found that the combustion rates of granular mixtures are higher than those of powder mixtures for all the compositions studied. It is shown that granulated mixtures from activated powder have a combustion rate on average 3 times higher compared to granules from nonactivated powder, and the dependence of the combustion rate on the mass content of Ti+2B has a local minimum, which is probably related to the peculiarities of the mechanical activation process.

Keywords: SHS, mechanical activation, combustion patterns, macrokinetics, TiC–TiB₂, granulation, impurity gas release.

REFERENCES

1. A.G. Merzhanov, A.S. Mukasyan, Solid flame combustion. Moscow: Torus Press, (2007).
2. E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, et al., Int. Mater. Rev. **62**, 4 (2017).
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
3. H.H. Nersisyan, J.H. Lee, J.R. Ding, et al., Prog. Energy Combust. Sci. **63**, (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.002>
4. K. Morsi, J. Mater. Sci. **47**, 1 (2012).
<https://doi.org/10.1007/s13632-013-0071-y>
5. E.A. Levashov, V.I. Kosyanin, L.M. Krukova, et al., Surf. Coat. Technol. **92**, 1–2 (1997).
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)03083-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)03083-6)
6. F. Yang, Q. Qin, T. Shi, et al., Ceram. Int. **45**, 4 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.096>
7. D. Vallauri, I.A. Adrian, A. Chrysanthou, J. Eur. Ceram. **28**, 8 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
8. Y. Zhang, B. Wang, B. Dong, et al., Tribol. Lett. **71**, 84 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s11249-023-01756-x>
9. N. Pugacheva, D. Kryuchkov, T. Bykova, et al., Materials. **16**, 8 (2023).
<https://doi.org/10.3390/ma16083204>
10. M. Ziemnicka-Sylwester, Materials. **6**, 5 (2013).
<https://doi.org/10.3390/ma6051903>
11. Y.F. Yang, H.Y. Wang, Y.H. Liang et al., Mater. Sci. Eng. A. **445–446**, 15 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.062>
12. N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, M.I. Alymov, Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. Springer International Publishing AG, Cham. Switzerland, (2017).
13. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarsky, Russ. J. Phys. Chem. B. **16** 1 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010079>
14. V.N. Nikogosov, G.A. Nersesyan, V.A. Sherbakov, et al., Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. **8**, 3 (1999).
15. A.A. Belyaev, B.S. Ermolaev, Russ. J. Phys. Chem. B **17**, (2023).
<https://doi.org/10.1134/S199079312304022X>
16. B.S. Seplyarsky, N.I. Abzalov, R.A. Kochetkov, et al. Russ. J. Phys. Chem. B **15**, 2 (2021).
<https://doi.org/10.1134/s199079312102010x>
17. B.S. Seplyarsky R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, Combust. Explos. Shock Waves. **55**, 3 (2019).
<https://doi.org/10.1134/S0010508219030079>
18. A.S. Rogachev, Russ. Chem. Rev. **88**, 9 (2019).
<https://doi.org/10.1070/RCR4884>
19. M.A. Korchagin, Combust. Explos. Shock Waves. **51**, (2015).
<https://doi.org/10.1134/S0010508215050093>
20. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarsky, Russ. J. Phys. Chem. B **14**, 5 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S199079312005005X>

21. A. Matveev, V. Promakhov, P. Nikitin, et al., *Materials*. **15**, 7 (2022).
<https://doi.org/10.3390/ma15072668>
22. M.A. Korchagin, A.I. Gavrilov, V.E. Zarko, et al., *Combust. Explos. Shock Waves*. **53**, 6 (2017).
<https://doi.org/10.1134/S0010508217060077>
23. N.A. Kochetov, *Combust. Explos. Shock Waves*. **58**, 2 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S0010508222020058>
24. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarskii, A.S. Shchukin, *Combust. Explos. Shock Waves*. **55**, (2019).
<https://doi.org/10.1134/S0010508219030080>
25. F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, C. Deidda et al., *J. Mater. Sci.* **39**, (2004).
<https://doi.org/10.1023/b:jmsc.0000039215.28545.2f>
26. Y.V. Bogatov, V.A. Shcherbakov, *Russ. J. Non-Ferr.* **62**, (2021).
<https://doi.org/10.3103/S1061386223030032>
27. N. A. Kochetov, S. G. Vadchenko, *Combust. Explos. Shock Waves*. **51**, (2015).
<https://doi.org/10.1134/S0010508215040103>
28. N.A. Kochetov, A.E. Sytschev, *Mater. Chem. Phys.* **257**, (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727>
29. A.P. Aldushin, T.M. Martemyanova, A.G. Merzhanov et al., *Combust. Explos. Shock Waves*. **8**, 2 (1972).
<https://doi.org/10.1007/BF00740444>
30. B.S. Seplyarskii, *Dokl. Phys. Chem.* **396**, (2004).
<https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000033505.34075.0a>
31. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **26**, 2 (2017).
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
32. S. Vorotilo, V. Kiryukhantsev-Korneev, B.S. Seplyarskii, et al., *Crystals*. **10**, 5 (2020).
<https://doi.org/10.3390/cryst10050412>
33. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, et al., *Combust. Explos. Shock Waves*. **57**, 1 (2021).
<https://doi.org/10.1134/S001050822101007X>
34. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina, et al. *Combust. Explos. Shock Waves*. **57**, (2021).
<https://doi.org/10.15372/FGV20210308>