

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА СИНТЕЗ  
И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ  
СМЕСЕЙ Ti–Cr–C

© 2021 г. Б. С. Сеплярский<sup>а,\*</sup>, Н. И. Абзалов<sup>а</sup>, Р. А. Кочетков<sup>а</sup>, Т. Г. Лисина<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Российская академия наук, Институт структурной макрокINETИКИ  
и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова, Черногловка, Россия

\*e-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 15.05.2021 г.

Исследовано влияние содержания органической связки (поливинилбутирала) в диапазоне  $x = 0$ –1.8 мас. % на скорость горения и фазовый состав продуктов синтеза гранулированных смесей Ti–Cr–C разного состава, в том числе при добавлении никельсодержащей связки NiCr. Для смеси 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) при увеличении  $x$  до 1.8% обнаружен экстремальный прирост скорости горения. Экспериментальные данные объяснены в рамках модели конвективного режима горения, когда газообразные продукты разложения поливинилбутирала поджигают поверхность гранул. Описан механизм попадания органической связки за видимый фронт горения. Сформулированы необходимые и достаточные условия реализации конвективного режима горения. По данным РФА, изменение содержания поливинилбутирала в исходной смеси не повлияло на фазовый состав продуктов горения исследованных смесей. При размоле продуктов горения повышение количества поливинилбутирала приводит к увеличению содержания фракции с характерными размерами частиц < 250 мкм, что свидетельствует о перспективности использования таких гранул для изготовления тугоплавких порошков.

**Ключевые слова:** Ti–Cr–C, механизм горения, гранулирование, органическая связка, конвективный режим горения, теоретический анализ, фазовый состав

**DOI:** 10.31857/S0044453721120189

Карбиды переходных металлов широко применяются в промышленности благодаря высокой твердости и износоустойчивости, хорошей термостойкости, теплопроводности и устойчивости к окислению [1–7]. Выбор карбида титана (TiC) в качестве основы для металлокерамики обусловлен его низкой плотностью, хорошей растворимостью с другими карбидами, высокими значениями температуры плавления, модуля упругости, теплопроводности, термостабильности, а также твердости, превосходящей твердость карбида вольфрама (WC) более, чем на 30% [8–12]. Твердый раствор (Ti, Cr) C, сохраняя преимущества TiC, обладает более высокой стойкостью к окислению за счет образования Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что особенно важно для использования сплава при высоких температурах [13].

Композиты на основе двойных карбидов могут быть получены методами порошковой металлургии, горячего изостатического прессования, искрового плазменного спекания, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

(СВС) [14]. Среди этих методов СВС отличается сочетанием низкого энергопотребления, высокой скорости процесса, чистоте и однородности продукта. Ранее авторы изучали получение двойного карбида титана-хрома со связкой из нихрома из гранулированной шихты методом СВС [15]. При гранулировании шихты использовался 4%-ный спиртовой раствор поливинилбутирала (ПВБ), который одновременно выступает в качестве органической газифицирующей связки. Содержание ПВБ в сухом веществе составляло ~1 мас. %. Продукты синтеза представляли собой слабо спеченные гранулы того же размера, что и исходные.

В данной работе основное внимание уделено исследованию влияния увеличения содержания органической газифицирующей связки на закономерности и режимы горения, а также фазовый состав продуктов синтеза. Можно ожидать, что увеличение содержания ПВБ в смеси повысит пористость продуктов синтеза и, тем самым, упростит размол до порошкообразного состоя-

**Таблица 1.** Применяемые вещества и реагенты

Реагенты	Марка	Размеры частиц, мкм	
		до 50 мас. %	до 90 мас. %
Титан	ПТМ-1	<34	<54
Хром	ПХМ-1М	<24	<65
Сажа	П-803	<2.5	<4
Нихром	X20H80	<75	<142
Поливинилбутираль ГОСТ 9439-85			
Спирт этиловый технический 95%			

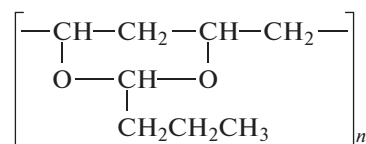
ния. Другая важная задача – объяснение механизма попадания ПВБ за фронт воспламенения и формирования горячего потока газообразных продуктов его разложения, необходимого для реализации конвективного режима горения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в табл. 1.

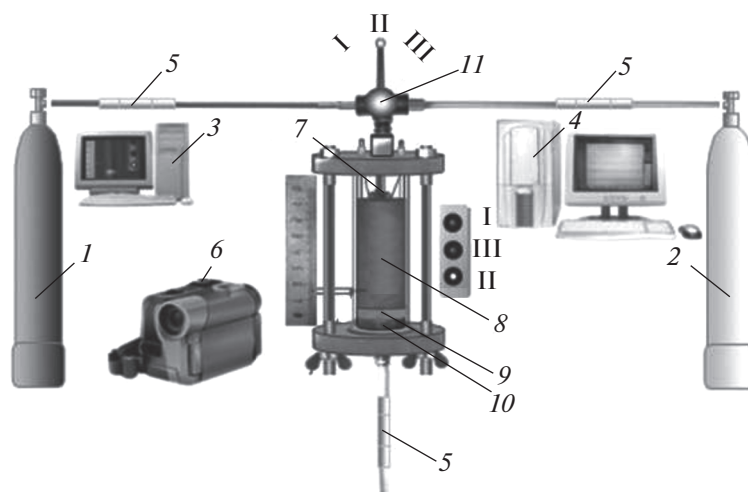
Гранулирование составов проводилось следующим образом. Предварительно исходные порошковые смеси 70%(Ti + C)/30%(3Cr + 2C), 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C), 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) + 20% NiCr (промышленная марка X20H80) перемешивались в течение 4 ч в смесителе гравитационного типа. Затем порошковая смесь смешивалась с 4%- или 10%-ным раствором ПВБ в этиловом спирте в соотношении, необходимом для получения пастообразной массы, которая за-

тем протиралась через сито. Химическая формула ПВБ приведена ниже:



Полученные частицы окатывались на горизонтальной поверхности для придания им сферической формы. Затем гранулы высушивались на воздухе в течение 3–5 ч и рассеивались на вибросите. В данной работе применялись гранулы фракции 0.63–1.6 мм. По известному соотношению массы порошковой смеси и раствора ПВБ при грануляции рассчитывалось относительное содержание ПВБ в веществе гранул после испарения спирта. Изучение закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке (рис. 1). Установка позволяет проводить синтез как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывается скорость фронта горения. Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым опытом образец продували потоком аргона.

В настоящей работе эксперименты проводились в отсутствие внешнего потока газа в процессе синтеза. Для видеосъемки быстро протекающих процессов горения использовалась камера SONY FDR AX-700 (скорость съемки 100 кадров/с). Фазовый состав конечного продукта изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с ис-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с азотом, 2 – баллон с аргоном, 3 – компьютер для записи видеосигнала, 4 – компьютер для записи показаний датчиков через АЦП, 5 – датчики расхода и давления, 6 – цифровая видеокамера, 7 – электрическая спираль для воспламенения смеси, 8 – шихта, 9 – слой минеральной ваты, 10 – металлическая сетка, 11 – переключатель газа (положение I – азот, II – аргон, III – подача газа перекрыта).

**Таблица 2.** Характеристики использованных смесей

№	Состав	$T_{ad}$ , К	$c_s$ , Дж/(кг К)	$\rho_s$ , кг/м <sup>3</sup>
1	80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) + + 20% NiCr	2582	531	990
2	70%(Ti + C)/30%(3Cr + 2C)	2704	541	977
3	80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C)	2960	550	1030

пользованием монохроматического  $CuK_{\alpha}$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 20^{\circ} - 80^{\circ}$  с шагом съемки  $0.2^{\circ}$ . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Смеси для исследования выбраны на основе результатов [15] по получению двойного карбида титана-хрома с металлической связкой: 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) + 20% NiCr (X20H80), 70%(Ti + C)/30%(3Cr + 2C), 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C). Ниже обозначения **1А**, **2А**, **3А** используются для смесей, гранулированных 4%-ным спиртовым раствором ПВБ, а **1В**, **2В**, **3В** – 10%-ным раствором ПВБ, соответственно. Состав смесей, их адиабатические температуры горения  $T_{ad}$  (расчет с использованием <http://www.ism.ac.ru/thermo/>), расчетные теплоемкости  $c_s$  и экспериментально определенные насыпные плотности  $\rho_s$  приведены в табл. 2.

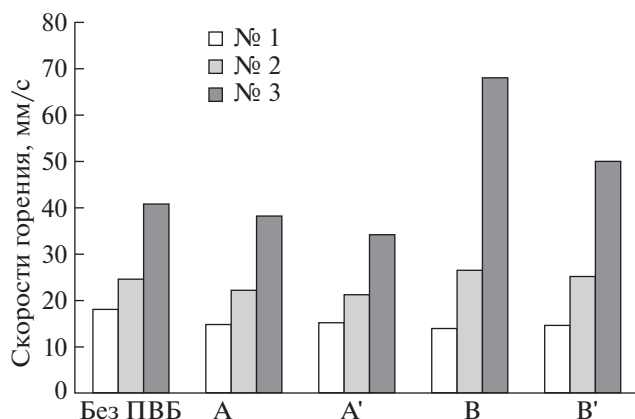
Процентное содержание ПВБ  $x = \rho_b/\rho_s$  ( $\rho_b$  – масса ПВБ в единице объема,  $\rho_s$  – плотность смеси), скорости горения смесей ( $U$ ,  $U_1$ ) при разных условиях отвода газообразных продуктов, а также скорости горения в отсутствие ПВБ для гранулированной ( $U_0$ ) и порошковой смеси ( $U_2$ ) приведены в табл. 3. Значения скоростей являются средними из результатов 3–4 экспериментов, разброс значений относительно среднего составлял не более 10%.

**Таблица 3.** Скорости горения гранулированных ( $U$ ,  $U_0$ ,  $U_1$ ) и порошковых ( $U_2$ ) смесей, содержащих ( $U$ ,  $U_1$ ) и не содержащих ( $U_0$ ,  $U_2$ ) ПВБ ( $U_1$  – в условиях дополнительного отвода газообразных продуктов), мм/с

№	0% ПВБ	А (4% р-р ПВБ)			В (10% р-р ПВБ)			0% ПВБ Порошок
	$U_0$	$x$ , %	$U$	$U_1$	$x$ , %	$U$	$U_1$	$U_2$
1	18	0.7	14.5	15	1.6	14	14.5	12
2	24.5	0.7	22	21	1.8	26.5	25	17
3	40.5	0.8	38	34	1.8	68	50	28

При исследовании влияния газифицирующей связки на скорость горения варьировались условия отвода газообразных продуктов разложения (ПР) из реактора. Измерение  $U$  и  $U_0$  проводилось в условиях, когда свободный объем над шихтой в кварцевом реакторе составлял  $5 - 7 \text{ см}^3$  – переключатель **II** (рис. 1) был установлен в положение **III**. Когда переключатель **II** был установлен в положение **II**, за счет газовой магистрали создавался дополнительный свободный объем над шихтой  $\sim 25 \text{ см}^3$ .

И для порошковых, и для гранулированных смесей независимо от условий отвода газов, скорость горения увеличивается при понижении суммарного содержания Cr и Ni в смеси с 33.8 до 26% (мас.) в табл. 3 при движении в каждом столбце сверху вниз, что коррелирует с увеличением расчетной температуры горения смесей (табл. 2). Следует отметить более высокую скорость горения у гранулированных смесей, чем у порошковых того же состава, что объясняется в рамках конвективно-кондуктивной модели горения (ККМГ) [16]. Согласно ККМГ, видимая скорость распространения фронта горения в порошковых смесях – это скорость перемещения плохо проницаемого слоя расплава. Движение расплава возникает за счет капиллярного давления, вызванного силами поверхностного натяжения, и разности давления примесных газов перед слоем расплава и после него. В гранулированных смесях искусственно изменена структура пористой среды. Гранулированная смесь состоит из отдельных ячеек (гранул), содержащих внутри перемешанные реагенты, способные к самостоятельному горению, и порового пространства между ними, занятого газом. Именно дискретность гранулированных смесей – одна из причин отсутствия вытекания расплава за пределы отдельных гранул; другая причина – капиллярные силы, которые из-за разности размеров гранул и зерен образующегося продукта не дают вытекать расплаву за пределы отдельных гранул. Скорость горения таких смесей зависит как от скорости сгорания отдельных гранул, так и от скорости передачи тепла от гранулы к грануле. Поскольку размер гранул намного больше размеров исходных компонен-



**Рис. 2.** Зависимости скорости горения смесей различного состава от содержания ПВБ и условий проведения экспериментов: без ПВБ – для смесей 1, 2, 3; А и А' (при отводе газа) – для смесей 1А, 2А, 3А; В и В' (при отводе газа) – для смесей 1В, 2В, 3В.

тов смеси, то процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси. Для гранул характерного размера 1 мм отвод примесных газов из зоны горения облегчен по сравнению с порошковой засыпкой, что нивелирует тормозящее влияние примесного газовыделения на горение отдельных гранул и всего образца [17].

Из рис. 2 видно, что для смесей 1 и 2 изменение содержания ПВБ и условий отвода газообразных продуктов оказывает слабое влияние на скорость горения. По-видимому, для этих смесей основную роль играет кондуктивная передача тепла от гранулы к грануле. Другое поведение демонстрируют скорости горения смеси 3. Увеличение содержания ПВБ в смеси от 0.8 до 1.8% приводит почти к двукратному увеличению скорости горения (рис. 2), а возможность дополнительного отвода газов через слой сгоревших гранул приводит к падению скорости горения шихты почти на 30%. Рассмотрим возможные причины особенностей горения смеси 3.

В соответствии с теорией фильтрационного горения (ТФГ) [18, 19], при спутном потоке газообразных ПР ПВБ выражение для максимально

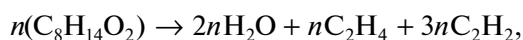
**Таблица 4.** Экспериментальные ( $U - U_0$ ) и рассчитанные ( $U_f - U_0$ ) по формуле (2) прибавки скорости горения смеси 80%(Ti + C)/20%(3Ct + 2C) с разным содержанием ПВБ

Смесь	$U - U_0$ , мм/с	$U_f - U_0$ , мм/с
3А	-2.5	1.47
3В	27.5	3.31

возможной скорости горения  $U_f$  можно записать следующим образом:

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

здесь  $U_0$  – экспериментальная скорость фронта горения в отсутствие потока газа,  $G_g$  – массовый расход газа,  $\rho_g$  – плотность и  $c_g$  – удельная теплоемкость газообразных ПР ПВБ,  $c_s$  – удельная теплоемкость вещества смеси,  $\rho_s$  – насыпная плотность смеси. Величину массового потока газа можно выразить как  $G_g = U_f \rho_b$ , где  $\rho_b$  – масса ПВБ в единице объема. В проведенных экспериментах ПР ПВБ состоят, в основном, из смеси углеводородов  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  и водяного пара. Предполагая, что разложение ПВБ можно описать стехиометрическим уравнением:



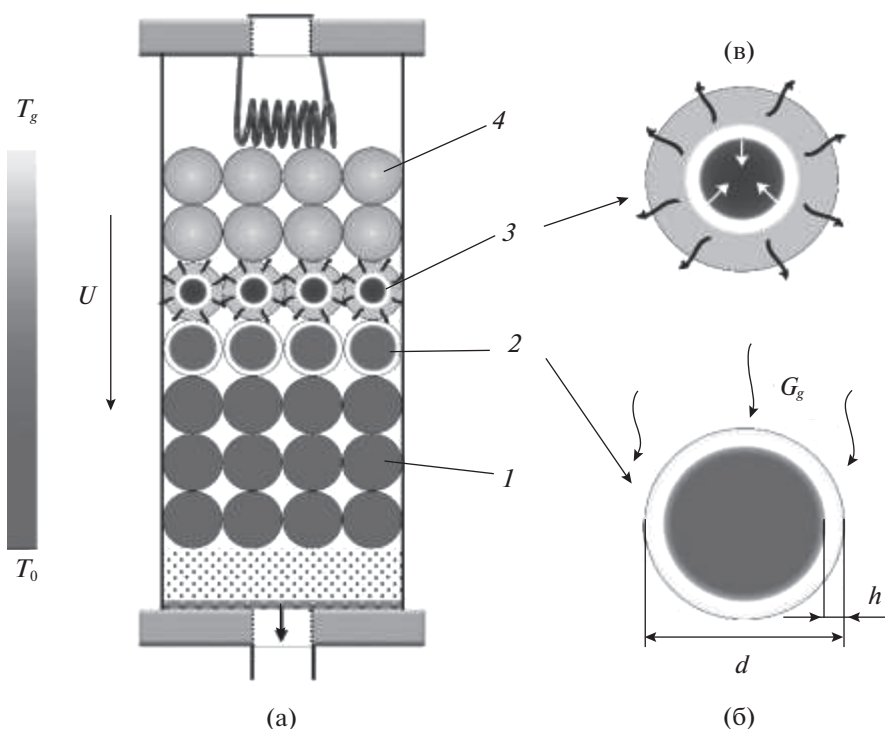
при температуре 300°C получаем оценку удельной теплоемкости ПР ПВБ  $c_g \approx 2500$  Дж/(кг К). Поскольку  $\rho_b/\rho_s \sim 0.7-1.8\%$ , то отношение  $\rho_b c_g / c_s \rho_s$  тоже мало, и выражение (1) можно преобразовать к виду:

$$U_f = U_0 [1 + \rho_b c_g / c_s \rho_s]. \quad (2)$$

Для расчета  $U_f$  и прибавки скорости  $U_f - U_0$  за счет потока ПР ПВБ необходимо экспериментально измерить  $U_0$ . Примем за  $U_0$  скорость фронта горения смеси, гранулированной без ПВБ. Используем (2) для оценки влияния количества ПВБ на скорость горения исследуемых смесей. Значения прироста скорости горения по экспериментальным данным ( $U - U_0$ ) и рассчитанные по (2) значения ( $U_f - U_0$ ) для смесей 3А и 3В, приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, при содержании ПВБ  $\rho_b/\rho_s \sim 1.8\%$  экспериментально наблюдаемое увеличение скорости горения невозможно объяснить в рамках ТФГ, т.е. в предположении кондуктивного механизма передачи тепла в волне горения.

Другой механизм горения гранулированных систем в потоке фильтрующегося газа – конвективный, выявленный сначала при горении Ti + C в спутном потоке азота [20], а затем обнаруженный и в отсутствие внешнего потока газа [21]. Было показано, что в конвективном режиме горячий поток активного газа (в нашем случае продукты разложения ПВБ) не только нагревает поверхность гранул, но и поджигает их, обеспечивая более высокую скорость фронта горения, чем следует из расчетов по ТФГ и чем наблюдается в потоке инертного газа. В соответствии с уравнением превращения ПВБ (см. выше) происходит разложение углеводородов на поверхности титана. При разложении на его поверхности осаждается пироуглерод, который и вступает в экзотермическую реакцию с титаном. В результате образуется карбид титана и происходит воспламенение гранул.



**Рис. 3.** Схематичное представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме (а), разреза гранулы на стадии воспламенения (б) и горения (в): 1 – исходные гранулы, 2 – гранулы во фронте воспламенения, 3 – горящие гранулы, 4 – сгоревшие гранулы. Стрелками показаны направления движения ПР ПВБ,  $h$  – толщина прогреваемого слоя.

Поэтому в продуктах горения по данным РФА не наблюдается других фаз кроме двойного карбида титана-хрома и никрома для смеси **1**, а для смеси **3** – фазы двойного карбида титана-хрома.

Чтобы понять, как ПР ПВБ, разложение которого происходит при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$ , попадают за фронт горения и обеспечивают воспламенение частиц титана на поверхности гранул, необходимо принять во внимание двумерную структуру волны горения гранулированной смеси в конвективном режиме. Действительно, время воспламенения гранулы в конвективном режиме можно рассчитать по формуле (оценка сверху):

$$t = d/U. \quad (3)$$

При экспериментальной скорости горения  $U = 68$  мм/с смеси **3В** для гранул характерного размера  $d \approx 1$  мм время воспламенения составляет  $t \approx 0.0147$  с. Время тепловой релаксации гранулы выражается как:

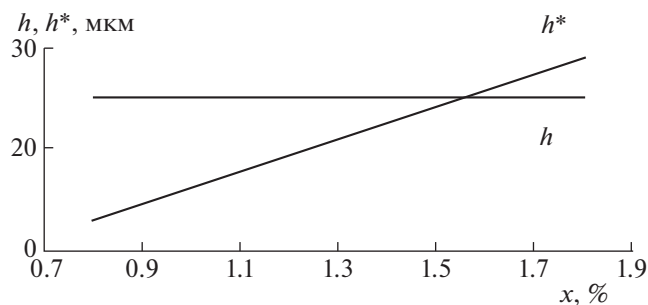
$$t_h = r^2/a, \quad (4)$$

где  $r = d/2$ ,  $a$  – коэффициент температуропроводности. Подставляя  $a = 1$  мм<sup>2</sup>/с [22], получаем  $t_h = 0.25$  с  $\gg t = 0.0147$  с, значит, гранула не прогревается к моменту воспламенения ее поверхности. Таким образом, выполняется необходимое условие для реализации конвективного режима горе-

ния. Схематично процесс горения образца в конвективном режиме представлен на рис. 3. Во фронте воспламенения структура фронта горения в масштабе каждой гранулы является двумерной: видимый фронт горения идет по поверхности гранулы, а фронт прогрева гранулы распространяется от поверхности к центру. Одновременно происходит разложение ПВБ в прогревом слое гранулы. Толщина этого слоя к моменту воспламенения зависит от скорости горения вещества гранулы  $U_0$ . Образовавшиеся ПР ПВБ, имеющие относительно низкую температуру, фильтруются к поверхности, препятствуя нагреву гранулы. Как показывают оценки по формулам (3), (4), за время воспламенения поверхности гранулы основная масса исходной смеси внутри гранулы не успевает нагреться и вместе с неразложившимся ПВБ попадает за фронт воспламенения. При сгорании гранулы за фронтом воспламенения ПВБ разлагаются, а газообразные ПР ПВБ нагреваются, проходя сквозь слой горящих гранул (спутная фильтрация). Горячий поток ПР ПВБ обеспечивает воспламенение следующего слоя гранул подобно внешнему потоку активного газа.

Определим достаточные условия для реализации горения в конвективном режиме. Нагрев гранулы горячим потоком газа, распространяющимся вдоль ее поверхности, становится эффектив-





**Рис. 4.** Зависимости толщины слоя  $h$  и  $h^*$  для смеси 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) от содержания ПВБ в исходной смеси.

ным и приводит к воспламенению после того, как прогреется слой толщиной порядка

$$h = a/U_0. \quad (5)$$

Если считать, что гранулы имеют форму сферы, то в линейном приближении доля объема гранулы, прогреваемая при воспламенении, равна  $6h/d$ . Считая, как и раньше, что  $U_0$  — скорость фронта горения смеси, гранулированной без ПВБ, получаем из (5), что для воспламенения гранулы средним диаметром 1 мм необходимо прогреть ~15% массы смеси **3**, 25% — смеси **2** и 33% — смеси **1**. Ясно, что для их воспламенения требуется разное количество тепла, и возможность воспламенения гранулы в потоке ПР ПВБ следует в первую очередь оценить для смеси **3**.

Оценим возможность зажигания в конвективном режиме гранулы теплом горячих ПР ПВБ, т.е. выполнения достаточных условий воспламенения гранулы  $h^* > h$ , где  $h^*$  — толщина поверхностного слоя гранулы, которую поток ПР ПВБ может нагреть до температуры воспламенения. Поскольку тепло горячих ПР ПВБ  $(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g$  тратится на нагрев поверхностного слоя гранул от начальной температуры до температуры зажигания  $(T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s \times 3h^*/r$ , то в стационарной волне горения имеет место следующее балансное соотношение:

$$(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g = (T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s \times 3h^*/r, \quad (6)$$

где  $T_g$  — температура горячего газа,  $T_0$  — начальная температура гранулированной смеси,  $T_{ig}$  — температура воспламенения,  $U$  — скорость фронта горения,  $h^*$  — толщина поверхностного слоя гранулы которую поток ПР ПВБ может нагреть до температуры воспламенения. Следуя [20, 21], при вычислении  $h^*$  в качестве температуры воспламенения принята температура  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в титане  $T_{ig} = 1155$  К. Подставляя в выражение (6) параметры  $\rho_b/\rho_s, c_s$ , смесей из табл. 2, 3, значения температур  $T_g = T_{ad}$ ,  $T_0 = 293$  К и принимая  $c_g \approx 2500$  Дж/(кг К), получаем оценку  $h^*$ .

На рис. 4 показаны результаты расчетов  $h^*$  по формуле (6) для гранулированной смеси **3** для разного содержания ПВБ и толщина слоя  $h$ , который необходимо прогреть для воспламенения гранулы. Видно, что при  $x > 1.6\%$  (мас.) выполняются не только необходимые, но и достаточные условия для перехода горения в конвективный режим.

Сильное увеличение скорости горения смеси **3В** по сравнению с **3А** подтверждает корректность применения соотношений (5), (6) для прогнозирования режима горения.

Аналогичный расчет показывает, что для перехода в конвективный режим горения содержание ПВБ в смеси **1** должно составлять ~3.2%, а в смеси **2** — ~2.9%. Приведенные оценки согласуются с экспериментальными данными: в этих смесях при увеличении содержания ПВБ от 0.7 до 1.8% происходит незначительное изменение скорости горения, т.е. реализуется кондуктивный режим горения.

Полученные в настоящей работе данные для смеси **3А** — 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) позволяют выяснить, идет ли образование двойного карбида титана-хрома в одной зоне, или (3Cr + 2C) во фронте горения выступает в качестве разбавителя. Сравним скорость горения этой смеси со скоростью горения смеси Ti + C, разбавленной никелем 80%(Ti + C)/20%Ni (мас.) [21]. Отметим, что в работе [21] для приготовления исходной шихты использовались те же порошки титана и сажи, а гранулы фракции 0.63–1.6 мм формировались с добавлением 4%-ного раствора ПВБ в этиловом спирте, как и смесь **3А** в настоящей работе. Оказалось, что указанные смеси горят практически с одинаковой скоростью. Аналогичная ситуация имеет место и для порошковых смесей того же состава. По термодинамическим расчетам и по данным РФА, в смеси 80%(Ti + C)/20%Ni металлическая связка выступает как инертный разбавитель, не участвующий в реакции. Это позволяет считать, что и в системе 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) наблюдаемая скорость распространения фронта горения определяется реакцией (Ti + C), а (3Cr + 2C) выступает в качестве разбавителя. Заключение реакция образования двойного карбида титана-хрома протекает за фронтом в режиме догорания.

Независимо от содержания ПВБ, для смеси **1** в продуктах горения наблюдаются фазы двойного карбида титана-хрома (химическая формула  $Ti_4Cr_3C_6$ ), никрома и следы никеля, а для смеси **3** — фазы двойного карбида титана-хрома. Таким образом, повышение содержания органической связки не привело к появлению в продуктах синтеза нежелательных фаз. На рис. 5 приведены данные РФА продуктов синтеза исследованных гранулированных смесей **1В**, **3В**.

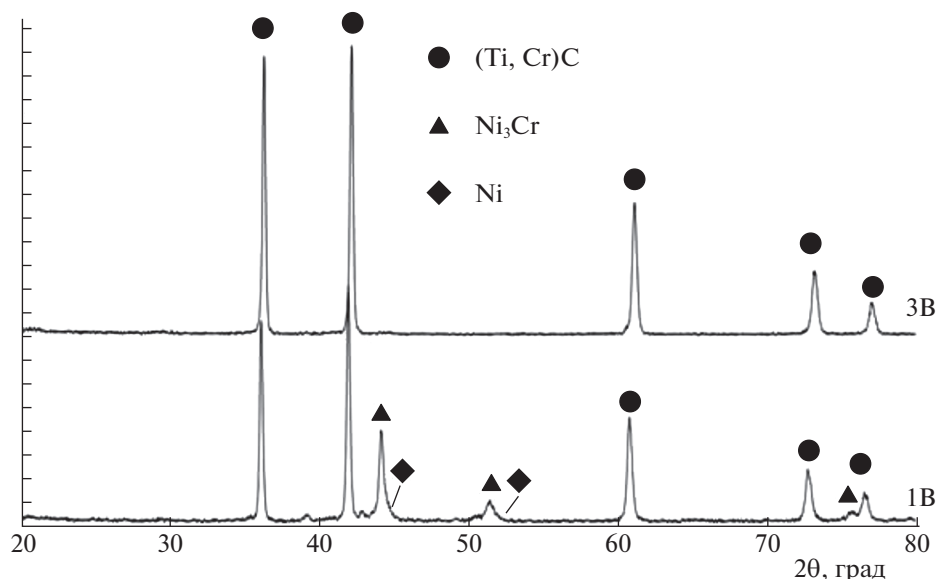


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированных смесей **3B** – 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) и **1B** – (80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) + 20% NiCr.

Продукты синтеза, полученные из гранулированной шихты при разном содержании поливинилбутирала в исходных смесях, представляют собой гранулы, которые не спекаются друг с другом, что облегчает процесс их переработки в порошок. Повышение количества поливинилбутирала в смеси **1** до 1.8% привело к увеличению содержания фракции с характерными размерами частиц <250 мкм до 91% при размоле продуктов горения в шаровой мельнице, что свидетельствует о перспективности использования смесей с повышенным содержанием ПВБ для получения композиционных порошков.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для всех используемых в экспериментах смесей переход от порошковой к гранулированной смеси приводит к увеличению скорости горения.

Установлено, что в системе 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) наблюдаемая скорость распространения фронта горения определяется реакцией Ti + C, а (3Cr + 2C) выступает в качестве разбавителя. Заключительная реакция образования двойного карбида титана-хрома протекает за фронтом в режиме догорания. Для гранулированной смеси 80%(Ti + C)/20%(3Cr + 2C) при содержании поливинилбутирала 1.8% обнаружен экстремальный рост скорости горения, вызванный переходом кондуктивного режима горения в конвективный.

Сравнение характерных времен тепловой релаксации и воспламенения гранулы позволило объяснить механизм попадания за фронт воспла-

менения ПВБ и формирование горячего потока газообразных продуктов его разложения, необходимого для реализации конвективного режима горения. Теоретически сформулировано достаточное условие для перехода кондуктивного режима горения гранулированных смесей в конвективный и проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными, показавшее корректность применения полученных соотношений для прогнозирования режима горения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajabi A., Ghazali M., Junaidi S., Daud A.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 255. P. 445. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.078>
2. *Guo X., Yang H., Zhu X., Zhang L.* // Scr. Mater. 2013. V. 68. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.10.042>
3. *Aslantas K., Uzun I., Cicek A.* // Wear. 2012. V. 274. P. 442. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.11.010>
4. *Singh P., Singh B., Kumar M., Kumar A.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 15331. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.101>
5. *Toth L.* Transition Metal Carbides and Nitrides. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014.
6. *Funamori N., Sato T.* // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. P. 053903. <https://doi.org/10.1063/1.2917409>
7. *Muguthu J.N., Gao D.* // Mater. Manuf. Process. 2013. V. 28. P. 1102. <https://doi.org/10.1080/10426914.2013.823501>
8. *Abderrazak H., Schoenstein F., Abdellaoui M., Jouini N.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. V. 29. P. 170. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.10.003>

9. *Razavi M., Rajabi-Zamani A.H., Rahimpour M.R. et al.* // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. P. 443.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.013>
10. *Wei S., Xu B.Q., Bin Y. et al.* // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2011. V. 21. P. 185.  
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60697-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60697-3)
11. *Kang Y., Kang S.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010. V. 30. P. 793.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.013>
12. *Zhang H., Li F., Jia Q., Ye G.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2008. V. 46. P. 217.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-008-1697-0>
13. *Borisov Y.S., Borisova A.L., Kolomytsev M.V. et al.* // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2017. V. 56. P. 305.  
<https://doi.org/10.1007/s11106-017-9898-0>
14. *Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Левашов Е.А.* Получение методом СВС сверхтугоплавких карбидов. В сб. Технологическое горение. Под ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова. М., 2018. С. 258.  
<https://doi.org/10.31857/S9785907036383000025>
15. *Vorotilo S., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Seplyarskii B.S. et al.* // *Crystals.* 2020. V. 10. P. 412.  
<https://doi.org/10.3390/cryst10050412>
16. *Сеплярский Б.С.* // *Докл. АН.* 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
17. *Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A.* // *Int. J. SHS.* 2017. V. 26. № 2. P. 134.  
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
18. *Мержанов А.Г., Мукасян А.С.* Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с. (*Merzhanov A.G., Mukasyan A.S.* Solid Flame Combustion. M.: Torus Press, 2007 [in Russian].)
19. *Lapshin O.V., Prokofev V.G., and Smolyakov V.K.* // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2018. V. 27. № 1. P. 14.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386218010041>
20. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.* // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 9. С. 23. DOI: 12. (*Seplyarskii B.S. and Kochetkov R.A.* // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 11. №. 5. P. 798.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793117050116>  
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126>
21. *Seplyarskii B.S., Abzalov N.I., Kochetkov R.A., and Lisina T.G.* // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, 2020. V. 29. № 4. P. 229.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386220040123>
22. *Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А.* // *Физика горения и взрыва.* 1981. № 1. С. 79. (*Zenin A.A., Merzhanov A.G. and Nersisyan G.A.* // *Combust. Explos. Shock Waves.* 1981. V. 17. № 1. P. 63.)  
<https://doi.org/10.1007/BF00772787>