

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 536.45;536.46

### ПРИРОДА УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ti + C ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ ЕЕ ИНЕРТНОЙ ДОБАВКОЙ

© 2023 г. Б. С. Сеплярский<sup>a,\*</sup>, Р. А. Кочетков<sup>a</sup>, Т. Г. Лисина<sup>a,\*\*</sup>, Н. И. Абзалов<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*e-mail: seplb1@mail.ru

\*\*e-mail: lisinatg@gmail.com

Поступила в редакцию 21.06.2022 г.

После доработки 06.09.2022 г.

Принята к публикации 13.09.2022 г.

Впервые выполнено сравнительное исследование горения гранулированных и порошковых смесей Ti + C, Ti + C + 20%Ni с гранулами разного размера при варьировании размеров частиц титана от 31 до 142 мкм. Обнаружено, что скорость горения порошковой смеси (Ti + C) + 20%Ni в 2–3 раза выше, чем смеси Ti + C, несмотря на более низкую температуру горения. Результаты объяснены в рамках конвективно-кондуктивной модели горения тормозящим влиянием примесных газов, выделяющихся при прогреве частиц компонентов перед фронтом горения. Используя значения скорости горения гранулированных смесей с гранулами размером от 0.6 до 1.7 мм, рассчитаны значения скорости горения вещества гранул, которую можно рассматривать как скорость горения порошковой смеси, в которой нивелировано влияние примесных газов. Предложена количественная мера влияния примесного газовыделения на процесс горения порошковых смесей: отношение скоростей горения вещества внутри гранул и порошковых смесей.

**Ключевые слова:** Ti + C, (Ti + C) + 20%Ni, механизм горения, порошок, гранулы, кинетика взаимодействия, примесное газовыделение

DOI: 10.31857/S004445372303024X, EDN: EADRVH

Одним из методов получения композитных материалов на основе карбида титана является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), зачастую в комбинации с другими методами обработки для изготовления относительно плотных материалов [1–5]. В настоящее время исследование продуктов синтеза шихт, содержащих Ti + C, (Ti + C) + xNi, сосредоточены, главным образом, на технологических аспектах, таких, например, как способы их оптимального использования [6], методы нанесения покрытий [7], условий формирования и микроструктуры износостойчивых покрытий [8].

Понимание механизма процесса и кинетики взаимодействия компонентов необходимо для управления составом и физическими характеристиками продуктов синтеза. Известно, что классические способы исследования кинетики не применимы в процессах СВС из-за высокой скорости нагрева и больших градиентов температуры в волне горения [1]. Для определения кинетических параметров реакций в СВС обычно используют экспериментальную зависимость скорости перемещения фронта горения смеси  $U$  от темпе-

ратуры горения  $T_c$  при разбавлении смеси или повышении начальной температуры. В соответствии с теорией распространения волн горения в конденсированной среде [1, 9–14], считая, что взаимодействие исходных реагентов, происходит через слой тугоплавкого продукта и определяется скоростью диффузии, в предположении узкой зоны реакции выражения для скорости горения гомогенной и гетерогенной порошковой смеси имеют вид:

$$U_p^2 = \sigma_{ng} a_c \frac{c_c R T_c^2}{E Q} k_{0hom} \exp\left(-\frac{E}{R T_c}\right),$$

$$U_p^2 = \sigma_n a_c \frac{c_c R T_c^2}{E Q} k_{0het} \exp\left(-\frac{E}{R T_c}\right) \frac{1}{d^{(n+1)}}.$$

Здесь  $U_p$  – скорость горения порошковой смеси,  $a_c$  – коэффициент температуропроводности смеси,  $\sigma_{ng}$ ,  $\sigma_n$  – константы, которые зависят от порядка реакции  $n$  (например, для  $n = 0$ ,  $\sigma_{ng} = 2$ ; для  $n = 1$ ,  $\sigma_{ng} = 1.1$ ; для  $n = 2$ ,  $\sigma_{ng} = 0.73$ );  $\sigma_n = (n + 1)(n + 2)$ ,  $c_c$  – теплоемкость порошковой смеси;  $E$ ,  $k_{0hom}$  и  $k_{0het}$  – энергия активации и предэкспоненциальные множители гомогенной и гетерогенной

реакции, соответственно, отнесенный к единице объема пористой среды,  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $Q$  – тепловой эффект гетерогенной реакции, отнесенный к единице массы смеси,  $T_c$  – температура горения. Из приведенных уравнений следует экспоненциальный рост скорости горения при увеличении  $T_c$ , поэтому кажущаяся (эффективная) энергия активации для реакции горения может быть определена из графика  $\ln(U_p/T_c) - 1/T_c$ .

Скорости горения и энергии активации для одних и тех же СВС-систем заметно отличались по данным разных авторов [1, 12, 13]. Одна из возможных причин – игнорирование влияния примесного газовойделения из частиц компонентов на скорость горения в применяемой теории “безгазового горения” [9, 14]. Ранее в процессе горения регистрировалось выделение примесных газов и увеличение размеров образцов вплоть до разрушения [15–20]. В работах [21, 22] показано, что удлинение образцов происходит за фронтом горения. С другой стороны, скорость горения смесей увеличивалась при термовакуумной обработке шихты, уменьшающей примесное газовойделение [19, 22].

Для смесей  $Ti + C$ ,  $(Ti + C) + xNi$  энергия активации определялась, например, в работах [10, 11, 15–18]. В работе [11] наблюдался, но остался не объясненным факт увеличения скорости горения смеси  $Ti + C + xNi$  при увеличении содержания никеля в смеси  $0 < Ni < 25$  мас. %, хотя температура горения монотонно понижалась. Очевидно, что выражения, следующие из теории “безгазового горения”, даже качественно не описывают эти результаты, так как предполагают рост скорости горения при увеличении температуры горения.

Для учета влияния выделения примесных газов на скорость горения авторы предлагают использовать конвективно-кондуктивную модель горения (ККМГ) [23, 24]. В рамках этой модели прогрев смеси определяется кондуктивным переносом тепла между частицами компонентов, а видимая скорость движения фронта горения – конвективным перемещением слоя расплава под действием капиллярных сил и разности давлений примесных газов перед и за слоем расплава. Для беспрепятственного отвода примесных газов из зоны горения и уменьшения влияния примесного газовойделения на скорость горения образцов предложено изменение структуры пористой среды – гранулирование исходной порошковой смеси [25, 26]. Сравнительное исследование порошковых и гранулированных смесей на основе полидисперсного титана и сажи [27–29] показало значительный тормозящий эффект примесного газовойделения на скорость горения порошковых смесей.

Ранее в концепции ККМГ были сформулированы и экспериментально проверены для смеси  $5Ti + 3Si$  условия выделения примесных газов перед фронтом горения в порошковой смеси [30]. Показано, что использование гранул разных размеров дает возможность определить скорость горения вещества внутри гранул, где влияние примесного газовойделения нивелировано [31].

Целью настоящей работы является применение недавно разработанных макрокинетических подходов [30, 31] для объяснения необычной зависимости скорости горения от температуры, обнаруженной при разбавлении порошковых смесей  $Ti + C$  никелем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и метод гранулирования смесей описаны в работе [30]. Распределение частиц компонентов смесей по размерам определяли на лазерном анализаторе *Microsizer-201C*. Процесс горения записывался с помощью цифровой видеокамеры *SONY FDR AX-700* (скорость съемки 100–250 кадров/с). Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость перемещения фронта горения. Проводилось измерение температуры горения порошковых смесей насыпной плотности при помощи термопары из вольфрама и рения 5/20.

В экспериментах использованы порошки крупнодисперсного  $Ti$  (марки ПТМ, чистота 99%),  $Ni$  (марки ПНК УТ-1, чистота 99.9%), сажи марки П-803 и 4%-й (мас.) раствор поливинилбутирала в этиловом спирте для приготовления гранул. Из исходного порошка титана были отсеяны фракции с размерами частиц 0–63 мкм, 63–90, 90–125, 125–160 мкм.

На рис. 1 приведено весовое распределение исходных порошков металлических компонентов по размерам частиц. Приведенные кривые являются огибающими гистограммы распределения частиц по размерам в процентах к общей массе исследуемого порошка, построенными по значениям высоты столбцов, взятым в центре каждого интервала. Диапазон размеров 0.6–150 мкм для  $Ni$  и 1.2–300 мкм для  $Ti$ .

За характерные размеры  $d$  частиц исходных компонентов принимались значения максимума функции распределения (рис. 1):  $Ni$  – 15 мкм,  $Ti$  – 120 мкм, а для порошков титана узких фракций – среднее арифметическое верхней и нижней границы размеров фракции при ситовом отсеиве, т.е. 31.5, 77, 107, 142 мкм. В экспериментах ис-

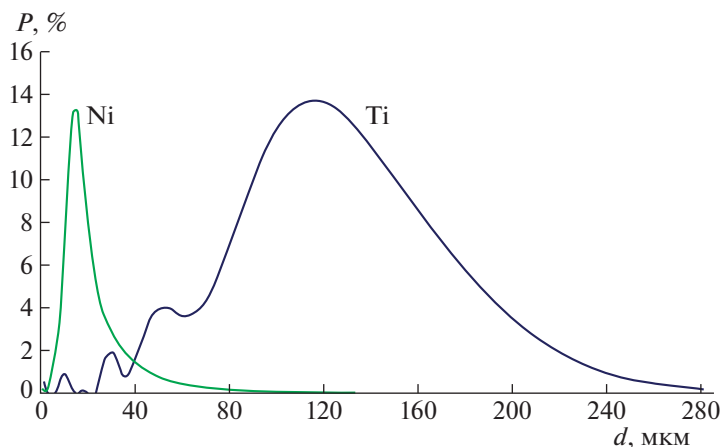
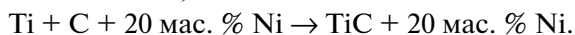
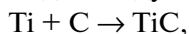


Рис. 1. Массовое распределение по размерам порошков исходных металлических компонентов Ni и Ti.

пользовались гранулы размером 0.4–0.8, 1.4–2 мм и 0.6–1.6 мм. При расчетах за размер гранул принималось среднее значение границ фракции:  $D = 0.6$  и  $1.7$  мм и  $D = 1.1$  мм соответственно.

Порошковые смеси реагентов были приготовлены для следующих двух основных реакций:



Массовый состав исследованных смесей приведен в табл. 1 наряду с адиабатической температурой горения  $T_{\text{ad}}$  и экспериментальной температурой горения порошковой смесей  $T_{\text{c}}$  (с полидисперсным порошком титана).

Термодинамические расчеты выполнены с использованием программного комплекса THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>). Измерение температуры горения проводилось на порошковых смесях термпарным методом. Для этого шихта помещалась в бумажный стаканчик с такими же размерами, как и у кварцевых трубок в остальных экспериментах. Термпары ВР5/20 из проволоки диаметром 0.2 мм помещались в центр образца на расстоянии 15 мм друг от друга. Приведенные значения экспериментальной температуры горения  $T_{\text{c}}$  являются средними арифметическими из 3–4 измерений.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены фотографии внешнего вида и кадры горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C и Ti + C + 20%Ni.

Видеосъемка показала, что горение порошковых и гранулированных смесей Ti + C, (Ti + C) + 20%Ni происходит в стационарном режиме. Фронт горения плоский, что позволяет достоверно определить скорость горения (см. рис. 2). Значения скоростей горения, используемые в статье, являются средними по данным 3–4 эксперимен-

тов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10%.

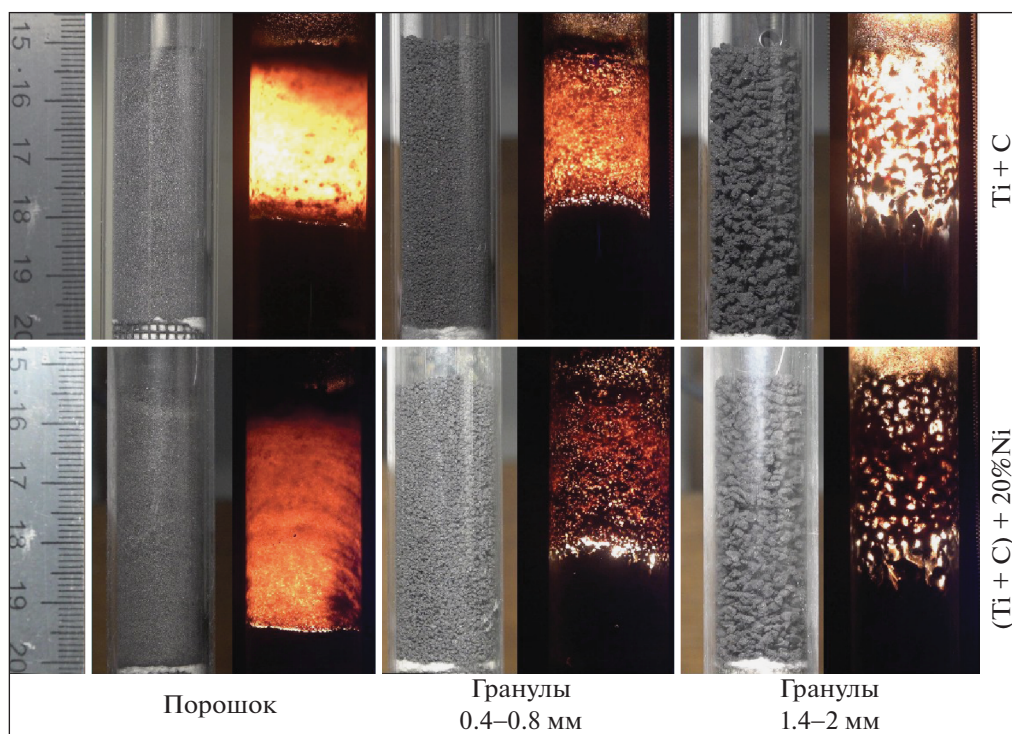
На рис. 3 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковой и гранулированных смесей Ti + C, а на рис. 4 – смеси (Ti + C) + 20%Ni в зависимости от размера частиц Ti.

Как видно из сравнения рис. 3 и 4, зависимости скоростей горения гранулированных смесей (Ti + C) + 20%Ni от размера частиц Ti аналогичны зависимостям для смесей Ti. Для порошковой смеси, в отличие от линейной зависимости для смеси Ti + C, добавка 20%Ni привела к появлению выраженного максимум при  $d = 77$  мкм (рис. 4). Отметим близость значений скоростей горения порошковой и гранулированной смесей (Ti + C) + 20%Ni с мелкими гранулами ( $D = 0.6$  мм) при размерах частиц титана 107 и 142 мкм. В целом, экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, 4 показывают, что для более мелких частиц титана и для более крупных гранул значение разности скоростей горения гранулированных и соответствующих порошковых смесей  $U - U_p$  выше.

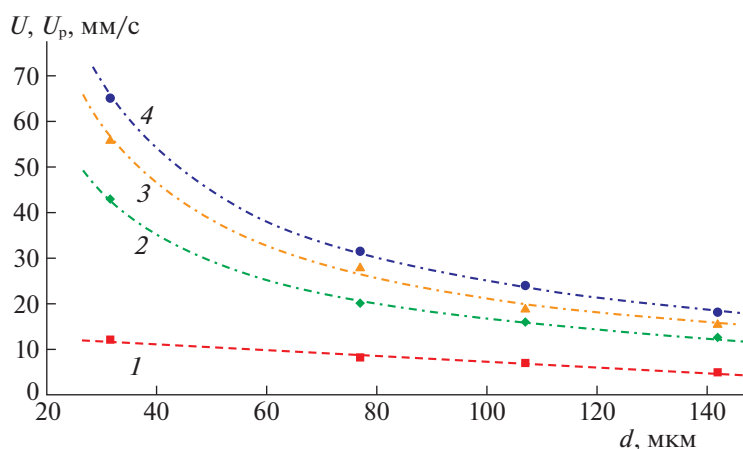
Как и в работе [11], добавка в смесь порошка никеля, привела к увеличению скорости горения порошковых смесей (рис. 3, 4), причем для всех размеров частиц Ti. Термпарные измерения показали, что температура горения порошковой смеси Ti + C существенно выше, чем (Ti + C) + 20%Ni: 2920 и 2370 К соответственно (см. табл. 1).

Таблица 1. Состав смесей, процентное содержание элементов, расчетная  $T_{\text{ad}}$  и экспериментальная  $T_{\text{c}}$  температуры горения

№	Состав	Ti	C	Ni	$T_{\text{ad}}$ , К	$T_{\text{c}}$ , К
1	Ti + C	80	20		3300	2920
2	(Ti + C) + 20%Ni	64	16	20	3050	2370



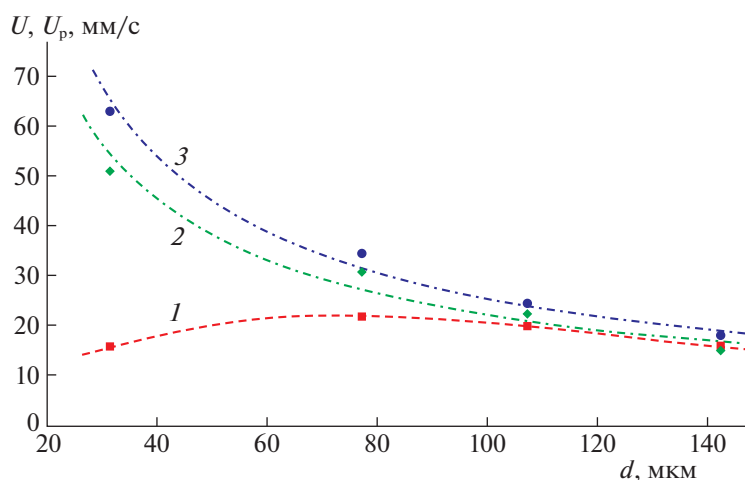
**Рис. 2.** Внешний вид и кадры горения исходной порошковой и гранулированных смесей  $Ti + C$  и  $Ti + C + 20\%Ni$  (частицы титана  $Ti$  размером 0–63 мкм).



**Рис. 3.** Зависимости скорости горения порошковой  $U_p$  (1) и гранулированных  $U$  (2–4) смесей  $Ti + C$  от характерного размера  $d$  частиц титана:  $D = 0.6$  мм (2), 1.1 мм (3) и 1.7 мм (4).

А по данным термодинамических расчетов, конечные продукты должны содержать только карбид титана и никель, т.е. добавку никеля можно рассматривать как инертную, что должно приводить к понижению температуры горения по сравнению со смесью  $Ti + C$ . Полученные результаты противоречат теоретическим зависимостям скорости от температуры горения для порошковых смесей: понижение температуры горения должно

приводить к уменьшению скорости горения [9, 14]. Их формальное применение при разбавлении порошковой смеси  $Ti + C$  инертной добавкой – порошком  $Ni$  приводит к кажущемуся отрицательному значению энергии активации, чего, естественно, быть не может. Следовательно, полученные данные свидетельствуют о неприменимости модели [9, 14] для описания распространения фронта горения в порошковых смесях.



**Рис. 4.** Зависимости скорости горения порошковой  $U_p$  (1) и гранулированных  $U$  (2, 3) смесей  $(\text{Ti} + \text{C}) + 20\% \text{Ni}$  от характерного размера  $d$  частиц титана:  $D = 0.6$  мм (2), 1.7 мм (3).

По данным РФА фазовый состав продуктов синтеза смеси  $\text{Ti} + \text{C}$  идентичен для порошка и гранул разных размеров, не зависит от размеров частиц титана. Для смеси  $(\text{Ti} + \text{C}) + 20\% \text{Ni}$  рентгенограммы порошковых и гранулированных смесей практически не отличаются и указывают на присутствие фаз  $\text{TiC}$ ,  $\text{Ni}$  и следов  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ . Поэтому качественно разная зависимость скорости горения порошковых и гранулированных смесей от размеров частиц титана для изучаемых составов не связаны с различным фазовым составом продуктов горения.

Для объяснения полученных результатов используем ККМГ [23, 24]. В соответствии с этой моделью, распространение фронта волны горения в порошковой смеси определяется движением расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а за фронтом — к ее увеличению. Поэтому важно определить, успевают ли частицы исходных компонентов прогреться и выделить примесные газы перед фронтом горения и, в соответствии с ККМГ, затормозить распространение фронта горения. Считается, что примесный газ, выделяющийся за слоем расплава (фронтом горения), не создает повышенного давления, т.к. газопроницаемость продуктов горения существенно выше, чем исходной порошковой смеси [16]. В рамках этого подхода уменьшением давления примесных газов перед фронтом реакции (слоем расплава) можно объяснить увеличение скорости горения порошковой смеси даже при понижении температуры горения.

В порошковой смеси частицы исходных компонентов успевают прогреться перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий [30]. Во-первых, характерный размер частиц  $d$  меньше ширины зоны прогрева  $L = a_c/U_p$ , где  $U_p$  — экспериментальная скорость горения гетерогенной порошковой смеси,  $a_c$  — коэффициент ее температуропроводности:

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

Во-вторых, время тепловой релаксации частицы  $t_h = d^2/4a$  ( $a$  — коэффициент температуропроводности вещества частицы) меньше характерного времени ее нахождения в зоне прогрева  $t = L/U_p = a_c/U_p^2$  [1]:

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

При вычислениях  $L$ ,  $t$ ,  $t_h$ , приведенных в табл. 2, использованы следующие значения теплофизических характеристик компонентов:  $a_c = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  [32],  $a(\text{Ti}) = 8 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  [33],  $a(\text{C}) = 2 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  [34] и экспериментальные данные о скоростях горения порошковых смесей  $U_p$ .

Из табл. 2 видно, что для смеси  $\text{Ti} + \text{C}$  для всех фракций  $d$  порошка  $\text{Ti}$  условия прогрева (1), (2) выполняются. Действительно, для всех смесей ширина зоны прогрева  $L$  больше размеров частиц титана, а значения времени  $t$  больше чем на порядок превышают время тепловой релаксации частиц титана. Тем более они выполняются для частиц сажи из-за их маленьких размеров: 1–2 мкм. Таким образом, в порошковых смесях  $\text{Ti} + \text{C}$  выделение примесных газов из обоих компонентов происходит в зоне прогрева волны горения, и в соответствии с ККМГ, тормозит распространения фронта горения.

**Таблица 2.** Исходные данные и результаты расчетов  $L$ ,  $t$ ,  $t_h$  для порошковых смесей

Смесь	$d$ , мкм	$U_p$ , мм/с	$t_h \times 10^3$ , с (Ti)	$L$ , мкм	$t \times 10^3$ , с	Прогрев
Ti + C	31.5	12	0.031	83	7	+
	77	8	0.183	125	6	+
	107	7	0.361	143	20	+
	142	5	0.635	200	40	+
Ti + C + 20%Ni	31.5	16	0.031	62.5	4	+
	77	22	0.183	45	2	–
	107	20	0.361	50	2.5	–
	142	16	0.635	63	4	–

В порошковых смесях (Ti + C) + 20%Ni для частиц сажи условия (1), (2) выполняются, как и для смеси Ti + C. Газовыделение из частиц Ni пренебрежимо мало по сравнению с частицами Ti и сажей [25], поэтому для них проверка выполнения условий прогрева (1) и (2) не проводилась. При разбавлении порошковой смеси Ti + C никелем, 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, что и привело к повышению скорости горения состава (Ti + C) + 20%Ni по сравнению с Ti + C в порошковых смесях. Условие (2), как и для смеси Ti + C, выполняется для всех фракций Ti. Условие прогрева (1) выполняется только для титана самой мелкой фракции  $d = 31.5 \text{ мкм} < L = 62.5 \text{ мкм}$ , что приводит к торможению фронта горения в этой порошковой смеси, поэтому на зависимости  $U_p$  от  $d$  появился максимум (рис. 4).

Как и в работе [31], используя гранулы разных размеров, определим скорость сгорания вещества гранулы  $v_{\text{com}}$  и время передачи горения от гранулы к грануле  $t_{\text{ig}}$ . Напомним, что процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси, поскольку размер гранул намного больше размеров применяемых в эксперименте исходных компонентов. Но условия для отвода примесных газов из зоны горения облегчены по сравнению с порошковой засыпкой, т.к. длина зоны фильтрации не превышает половину диаметра гранулы  $D$ . Поэтому скорость сгорания вещества гранулы  $v_{\text{com}}$  можно рассматривать как скорость горения порошковой смеси, в которой нивелировано влияние примесных газов.

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. В процессе горения гранулы смеси Ti + C сохраняли свои размеры и не спекались друг с другом, поэтому высокая газопроницаемость такой шихты практически не менялась. Значит, можно предположить, что передача тепла между ними происходит, в основном, в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом теплопередачи [30]. Проверим выполнение необходимых условий для применения такого подхода:

$$h < D, \tag{3}$$

где  $h$  – глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения,

$$h = (a_c t_{\text{ig}})^{1/2}, \tag{4}$$

где  $a_c$  – коэффициент температуропроводности гранулы ( $a_c = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  [32]),  $t_{\text{ig}}$  – время передачи горения от гранулы к грануле (время прогрева гранулы до воспламенения). Из физических соображений ясно, что

$$t_{\text{ig}} \leq t_b = D/U, \tag{5}$$

где  $t_b$  – время сгорания гранулы, рассчитанное по данным экспериментов. Для оценки сверху глубины прогрева гранулы к моменту воспламенения приравняем  $t_{\text{ig}} = t_b$ .

Для смеси Ti + C, используя экспериментальные скорости горения (рис. 3), по формулам (4), (5) получаем, что для гранул с  $D = 0.6 \text{ мм}$  при изменении размера частиц титана с 31.5 до 142 мкм глубина прогрева гранул  $h = (a_c t_b)^{1/2}$  возрастает с 0.12 до 0.19 мм. Аналогичные расчеты для гранул с  $D = 1.7 \text{ мм}$  дают оценку  $h$  от 0.16 до 0.31 мм, а для фракции с  $D = 1.1 \text{ мм}$  – от 0.14 до 0.26 мм. Гранулы смеси (Ti + C) + 20%Ni также сохраняли свои размеры и спекались друг с другом только в местах контактов, поэтому считаем, что теплопередача также определяется, в основном, кондуктивным механизмом. По экспериментальным значениям скоростей горения (рис. 4) из формул (4), (5) полу-

**Таблица 3.** Результаты расчета параметров  $v_{\text{com}}$ ,  $t_{\text{ig}}$  и отношения  $v_{\text{com}}/U_p$ 

$d$ , мкм	Ti + C			(Ti + C) + 20%Ni		
	$v_{\text{com}}$ , мм/с	$t_{\text{ig}}$ , с	$v_{\text{com}}/U_p$	$v_{\text{com}}$ , мм/с	$t_{\text{ig}}$ , с	$v_{\text{com}}/U_p$
31.5	90	0.007	7.5	73	0.004	4.6
77	46	0.017	5.75	37	0.003	1.7
107	33	0.019	4.7	26	0.003	1.3
142	24	0.023	4.8	20	0.010	1.25

чаем, что при изменении размера частиц Ti от с 31.5 до 142 мкм для гранул размером  $D = 0.6$  мм глубина прогрева  $h$  к моменту воспламенения возрастает с 0.11 до 0.2 мм, а для гранул с  $D = 1.7$  мм – с 0.16 до 0.31 мм (оценки сверху). Поскольку для рассматриваемых смесей  $h \ll D$  для гранул всех размеров, то их прогрев до момента воспламенения можно описать моделью полубесконечного тела. Следовательно, время передачи горения между гранулами  $t_{\text{ig}}$  можно считать равным для гранул разных размеров. Из неравенства  $h \ll D$  также следует, что распространение фронта горения внутри гранул идет, в основном, по непрогретому веществу, поэтому скорость горения вещества гранулы  $v_{\text{com}}$  также можно считать одинаковой для гранул разных размеров.

В образце из большого количества гранул экспериментально определяемое время сгорания гранулы  $t_b$  складывается из времени сгорания вещества гранулы  $t_{\text{com}}$  и времени передачи горения от гранулы к грануле  $t_{\text{ig}}$ :

$$t_b = t_{\text{com}} + t_{\text{ig}}. \quad (6)$$

После подстановки  $t_b$  из (5) в формулу (6) и замены  $t_{\text{com}} = D/v_{\text{com}}$  получаем выражение, связывающее экспериментальное значение скорости горения гранулированной смеси  $U$  с  $v_{\text{com}}$  и  $t_{\text{ig}}$ :

$$U = v_{\text{com}} / (1 + v_{\text{com}} t_{\text{ig}} / D). \quad (7)$$

При последовательной подстановке в (7) значений  $D$  и  $U$  для двух фракций гранул имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными, решая которую получаем значения  $v_{\text{com}}$  и  $t_{\text{ig}}$ .

Для смеси Ti + C с размерами частиц титана  $d = 31.5$  мкм решение уравнений, полученных из (7) при подстановке данных (рис. 3) для смесей с  $D = 0.6$  и 1.7 мм дает  $t_{\text{ig}} = 0.007$  с,  $v_{\text{com}} = 90$  мм/с. Для верификации полученных данных рассчитаем по уравнению (7) величину скорости горения  $U^*$  смеси средней фракции с  $D = 1.1$  мм. Используя полученные значения  $t_{\text{ig}}$  и  $v_{\text{com}}$ , получаем  $U^* = 57$  мм/с, что практически не отличается от экспериментального значения  $U = 56$  мм/с. В табл. 3 приведены результаты расчетов  $t_{\text{ig}}$  и  $v_{\text{com}}$  для гранулированных смесей Ti + C с  $D = 0.6$  и 1.7 мм с

частицами титана всех использованных фракций. Для всех значений размера  $d$  частиц Ti равенство расчетных и экспериментальных значений скорости горения для гранул  $D = 1.1$  мм подтвердило правильность допущений, используемых при расчетах, что время воспламенения и скорость горения вещества гранул не зависят от их размера. Результаты расчета  $t_{\text{ig}}$  и  $v_{\text{com}}$  для смеси (Ti + C) + 20%Ni для каждой фракции титана по формуле (7) с использованием скоростей горения гранулированных смесей с  $D = 0.6$  и 1.7 мкм (рис. 4) приведены в табл. 3.

Теперь можно сравнить скорости горения порошковых смесей и вещества внутри гранул смесей Ti + C и (Ti + C) + 20%Ni для разных фракций порошка титана (рис. 5).

Сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения привело к тому, что скорости горения порошковых смесей Ti + C + 20%Ni превышают скорости горения порошковых смесей Ti + C во всем диапазоне размеров частиц титана, тогда как скорость горения вещества внутри гранул выше для смеси Ti + C, что соответствует более высокой температуре ее горения. Мерой тормозящего влияния примесного газовыделения для порошковых смесей может служить отношение скорости горения вещества внутри гранулы к скорости горения порошковой смеси (см. табл. 3). Сравнение значений отношения  $v_{\text{com}}/U_p$  для двух составов показывает, что при разбавлении порошковой смеси Ti + C никелем, понижающем содержание Ti и C в единице объема, влияние примесных газов, препятствующих распространению слоя расплава, уменьшается. Из выражения (7) видно, что чем крупнее гранула, тем скорость горения гранулированной шихты  $U$  ближе к  $v_{\text{com}}$ . Поэтому в качестве приближенной оценки влияния примесных газов на скорость горения смеси Ti + C можно использовать отношение скоростей горения порошковых и гранулированных смесей.

Сравним выражения для зависимости скорости горения внутри гранул от размера частиц Ti для исследованных смесей в нормализованном виде. Нормализация проводилась путем деления экспериментальных данных на максимальные

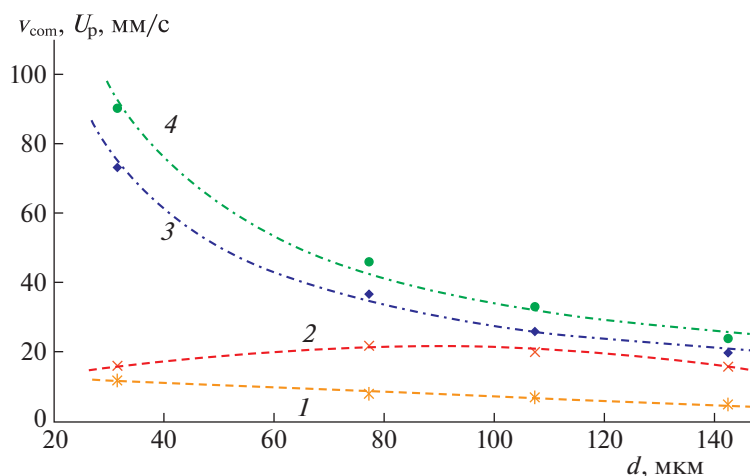


Рис. 5. Зависимости скорости горения порошковых  $U_p$  (1, 2) смесей и вещества гранул  $v_{com}$  (3, 4) от характерного размера частиц титана  $d$ ; 1, 4 – Ti + C; 2, 3 – (Ti + C) + 20%Ni.

значения для каждой смеси – значения для  $d = 31.5$  мкм. Аппроксимирующие выражения для обоих составов фактически идентичны:  $20.1d^{-0.86}$  для Ti + C и  $19.6d^{-0.86}$  для (Ti + C) + 20%Ni с коэффициентом детерминации  $R^2 > 0.99$  ( $R^2 = 1$  означает точную функциональную зависимость). Совпадение аппроксимирующих аналитических выражений свидетельствует о ведущей роли реакции взаимодействия Ti и C в механизме распространения волны горения для обеих смесей.

Таким образом, в результате проведенных исследований авторы не только доказали на примере порошковых смесей Ti + C и (Ti + C) + 20%Ni сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения так называемых “безгазовых” СВС-смесей, но и предложили способ его количественной оценки без измерения количества примесных газов, выделяемых в процессе горения. Применение конвективно-кондуктивной модели горения вместо кондуктивной [14] дало возможность непротиворечиво объяснить влиянием примесного газовыделения повышение скорости горения при разбавлении порошковой смеси Ti + C никелем.

Для так называемых “безгазовых” СВС-смесей проведенные исследования позволяют сделать фундаментальный вывод о невозможности достоверного определения эффективных кинетических характеристик высокотемпературного взаимодействия по экспериментальным зависимостям скорости горения порошковых смесей от максимальной температуры и размеров реагентов по двум причинам: 1) из-за сильного влияния примесного газовыделения на скорость горения; 2) вследствие неприменимости кондуктивной модели “безгазового горения”, связывающей

скорость горения со скоростью химической реакции взаимодействия исходных реагентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
2. Jie-Cai H., Zhang X-H., Wood J.V. // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. P. 328.  
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00606-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00606-1)
3. Huang L., Wang H.Y., Qiu F. et al. // Ibid. 2006. V. 422. P. 309.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.019>
4. Li Y., Bai P., Wang Y. et al. // Mater. Des. 2009. V. 30. P. 1409.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.06.046>
5. Liu G., Li J., Chen K. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2013. V. 39. P. 90;  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.09.002>
6. André B., Levin E., Jansson U. et al. // Wear. 2011. V. 270. P. 555;  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.12.006>
7. Kiryukhantsev-Korneev P., Sytchenko A., Sheveyko A. et al. // Coatings. 2019. V. 9. P. 230.  
<https://doi.org/10.3390/coatings9040230>
8. Sahoo C.K., Masanta M. // J. Mater. Process. Technol. 2017. V. 240. P. 126.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.09.018>
9. Merzhanov A.G. // Comb. Sci. Technol. 1994. V. 98. P. 307.  
<https://doi.org/10.1080/00102209408935417>
10. Вершинников В.И., Филоненко А.К. // ФГВ. 1978. Т. 14. № 5. С. 42–47.  
<https://doi.org/10.1007/BF00789716>
11. Dunmead S.D., Readey D.W., Semler C.E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 2318.



12. *Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. et al.* // Adv. Chem. Eng. 1998. V. 24. P. 79.  
<https://doi.org/10.1080/00102209408935417>
13. *Rogachev A.S.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1997. V. 6. № 2. P. 215.
14. *Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г. и др.* // ФГВ. 1972. Т. 8. № 2. С. 202.
15. *Азатьян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г. и др.* // Там же. 1997. Т. 13. № 2. С. 186.
16. *Kachelmayer C.L., Varma A., Rogachev A.S. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 37. P. 2246.
17. *Щербakov В.А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С.* // ФГВ. 1986. Т. 22. № 4. С. 55.
18. *Merzhanov A.G., Rogachev A.S., Umarov L.M. et al.* // Там же. 1997. Т. 33. № 4. С. 439.
19. *Мукасян А.С., Шугаев В.А., Кирьяков Н.И.* // Там же. 1993. Т. 29. № 1. С. 9.
20. *Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М.* // ФГВ. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
21. *Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г.* // Докл. АН. 2004. Т. 398. № 1. С. 72.
22. *Vadchenko S.G.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. P. 206.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386210030064>
23. *Сеплярский Б.С.* // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
24. *Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I.* Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids, Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland, 2017.
25. *Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. P. 134.  
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
26. *Amosov A.P., Makarenko A.G., Samboruk A.R. et al.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. P. 70.
27. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 23.  
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126>
28. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1169.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19110113>
29. *Vorotilo S., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Seplyarskii B.S. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 412.  
<https://doi.org/10.3390/cryst10050412>
30. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 660.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453722050272>
31. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др.* // ФГВ. 2021. Т. 57. № 1. С. 65.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
32. *Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А.* // Там же. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
33. *Slezak T., Zmywaczyk J., Koniorczyk P.* // AIP Conference Proceedings 2170, 020019 (2019).  
<https://doi.org/10.1063/1.5132738>
34. *Корольченко И.А., Казаков А.В., Кухтин А.С. и др.* // Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. 2004. Т. 13. № 4. С. 36.