

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

### ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА РЕЖИМ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ (Ti + C) + xNi

© 2021 г. Б. С. Сеплярский<sup>1\*</sup>, Н. И. Абзалов<sup>1</sup>, Р. А. Кочетков<sup>1</sup>, Т. Г. Лисина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: seplb1@mail.ru

Поступила в редакцию 02.06.2020;  
после доработки 03.08.2020;  
принята в печать 20.08.2020

Исследовано влияние содержания поливинилбутираля (0–2.3%) на скорость горения и фазовый состав гранулированной смеси (Ti + C) + xNi, где  $x = 0, 5, 10, 15, 20$  мас.%. При повышенном содержании связки впервые обнаружен конвективный режим горения за счет поджигания поверхности гранул горячими газообразными продуктами разложения поливинилбутираля. Этот режим характеризуется более высокой скоростью распространения фронта реакции, чем следует из теории фильтрационного горения. Объяснен механизм попадания неразложившегося поливинилбутираля за фронт воспламенения. По данным рентгенофазового анализа, фазовый состав продуктов горения не меняется при изменении содержания поливинилбутираля и никеля в смеси и включает в себя всего две фазы – TiC и Ni. Показано, что при масштабировании процесса получения композиционных порошков из гранулированной шихты (Ti + C) + xNi следует обеспечивать реализацию кондуктивного режима горения.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиционные материалы, гранулирование, фильтрация, поливинилбутираль, конвективный режим.

DOI: 10.31857/S0207401X21030109

#### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплена обширная литература, касающаяся получения карбида титана с никелевой связкой методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и направленная на изучение способов уплотнения пористых продуктов синтеза для обеспечения большей прочности режущих инструментов, изготовленных из этих композитных материалов. Изучены зависимости механизма горения, последовательности химических реакций и свойств продукта от характеристик компонентов шихты (см. обзор ранних работ в [1, 2]), таких как соотношение Ti/C [3], размер частиц сажи [4, 5], содержание Ni [2, 6], а также от термовакуумной обработки смесей [6]. Во всех перечисленных работах изучалось горение спрессованных из порошков образцов, из которых в результате синтеза получается сплавенный монолитный продукт. Размол таких продуктов горения до порошков с целью использования в порошковой металлургии или при газоплазменном напылении защитных покрытий очень трудоемко и требует значительных энергозатрат.

В работах [7–9] показаны преимущества использования гранулированной шихты вместо по-

рошковой, в том числе смеси Ti + C + 25% Ni, для синтеза карбида титана с металлической связкой. Как в отсутствие продува газом, так и в потоке азота гранулы после синтеза сохраняют свои размеры, не спекаются друг с другом, дробятся до порошка в лабораторных условиях. При грануляции в качестве связующего вещества использовался 4%-ный спиртовой раствор поливинилбутираля (ПВБ), разлагающегося при температуре ниже 200 °C [8]. Содержание ПВБ в гранулах составляло примерно 1%. Увеличение количества газифицирующейся добавки, позволяющее уменьшить прочность продуктов СВС, выглядит перспективным для получения композиционных порошков. Однако влияние количества связующего вещества на режим горения гранулированных смесей, а также на химический и фазовый составы продуктов горения до сих пор систематически не изучено.

Цель работы – расширение представлений о закономерностях горения, макроструктуре и фазовом составе продуктов синтеза гранулированных смесей Ti–C–Ni при одновременном варьировании содержания поливинилбутираля и доли Ni в смеси.

Таблица 1. Применяемые вещества и реагенты

Компонент	Марка	Размеры частиц, мкм	
		до 50 мас.%	до 90 мас.%
Титан	ПТМ	<34	<54
Сажа	П-803	<2.5	<4
Никель	НПЭ	<100	<150
Поливинилбутираль ГОСТ 9439-85	—	—	—
Спирт этиловый технический 95%	—	—	—

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Используемые в данной работе исходные вещества и их краткие характеристики приведены в табл. 1. Ранее в работе [9] для приготовления шихты были использованы порошки титана марки ПТМ двух партий, которые различались скоростью горения. Было показано, что при сгорании смеси на основе медленно горящего титана на рентгенограммах продуктов синтеза были видны фазы интерметаллидов. Поэтому в настоящей работе эксперименты продолжались только со смесями на основе быстро горящего титана марки ПТМ.

Гранулирование составов проводилось следующим образом. Исходная порошковая смесь ( $Ti + C + xNi$ , где  $x = 0, 5, 10, 15$  или  $20$  мас.%, предварительно перемешивалась в течение 4 ч в смесителе типа “пьяная бочка”. Затем она смешивалась с 4%-ным или 10%-ным раствором ПВБ в этиловом спирте в соотношении, необходимом для получения пастообразной массы нужной консистенции, которая затем протиралась через сито. Химическая формула ПВБ приведена на рис. 1 [10].

Полученные частицы окатывались на горизонтальной поверхности для придания им сферической формы. Затем гранулы высушивались на воздухе в течение 10 ч и рассеивались на вибросите. В данной работе применялись фракции гранул размером 0.63–1.6 мм. По известному соотношению масс порошковой смеси и раствора ПВБ при грануляции можно было рассчитать содержание последнего в полученных гранулах. Использование при гранулировании раствора с различной массовой концентрацией ПВБ: 4 и 10%, позволяло

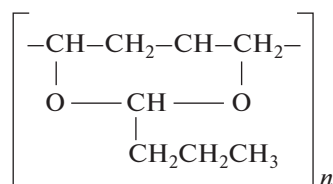


Рис. 1. Химическая формула поливинилбутирала.

получать гранулированные смеси с содержанием ПВБ около 1 мас.% (далее – смесь А) и около 2 мас.% (смесь Б) в сухом веществе соответственно.

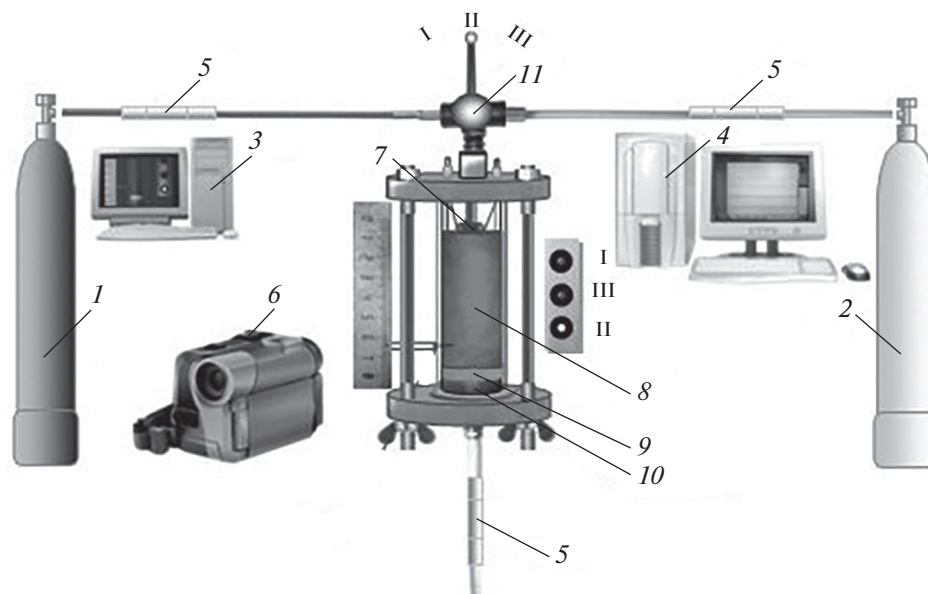
Исследование закономерностей горения выполнялось на оригинальной экспериментальной установке (рис. 2). Установка позволяет проводить синтез как без продува, так и при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения. На основании 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 без продува образца потоком газа в процессе синтеза. Фазовый состав конечного продукта изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3М с использованием монохроматического  $Cu(K\alpha)$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 20-80^\circ$  с шагом съемки, равным  $0.2^\circ$ . Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2. Для видеосъемки быстро протекающих процессов горения использовалась камера SONY FDR AX-700 (скорость съемки – 100–250 кадров/с).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты проводились с гранулированными смесями ( $Ti + C + xNi$  с содержанием никеля  $x = 0, 5, 10, 15, 20$  мас.%. Характеристики смесей, использованных в работе, и значения их скорости горения приведены в табл. 2.

Приведенные значения скоростей горения являются средними, полученными по результатам 3–4 экспериментов, разброс значений при этом составлял не более 10%. Видно, что по мере увеличения количества металлического компонента снижается скорость горения гранул независимо от содержания в них ПВБ. Это коррелирует с уменьшением адиабатической температуры горения смесей,  $T_{ad}$ , рассчитанной с использованием программы THERMO (<http://www.ism.ac.ru/ther>



**Рис. 2.** 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, 8 – шихта, 9 – слой минеральной ваты, 10 – металлическая сетка, 11 – переключатель газа (положение I – азот, II – аргон, III – подача газа перекрыта).

мо/). В соответствии с результатами расчетов продукт должен состоять из двух фаз: TiC и Ni. Уменьшение скорости горения смеси Ti + C при добавлении никеля было показано как для порошковых, так и гранулированных образцов смесей (Ti + C) + xNi [6, 9].

Полученные зависимости скоростей горения  $U$  от количества Ni в шихте для смесей А показаны на рис. 3 (кривая I), а для смесей Б – на рис. 4 (кривая I). Естественно предположить, что более высокие значения скоростей горения смесей Б по сравнению со смесями А с одним и тем же содержанием никеля вызваны ростом величины спутного потока газообразных продуктов разложения (ПР) ПВБ.

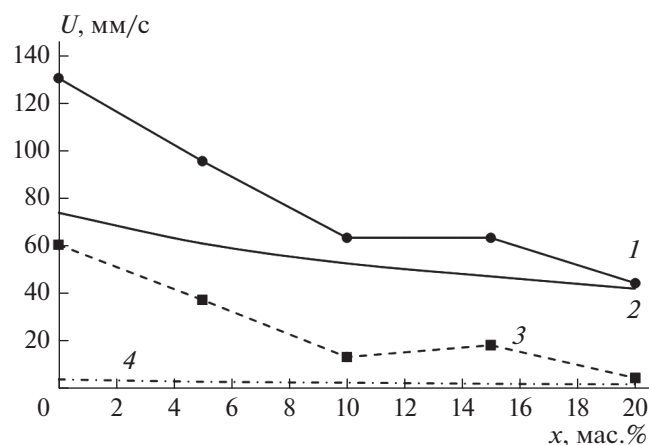
Прирост скорости за счет потока ПР ПВБ можно рассчитать, если экспериментально из-

мерить  $U$  и скорость фронта горения смеси в отсутствие потока газов,  $U_0$ . Для определения  $U_0$  проведены эксперименты по сжиганию гранул, приготовленных без ПВБ. Грануляция смесей выполнялась путем обработки чистым этиловым спиртом, в остальном методика приготовления гранул не изменилась. Поскольку при сушке весь спирт испарялся, гранулы не содержали газифицирующей добавки. Однако ввиду низкой прочности гранул, полученных таким образом, этот способ грануляции годится только для решения научных задач, так как при транспортировке и пересыпании гранулы разрушаются. Измеренные значения скорости горения шихты без ПВБ,  $U_0$ , для смесей с разным содержанием Ni приведены в табл. 2. Прирост скорости горения  $U - U_0$  в зависимости от количества Ni в смесях А показан

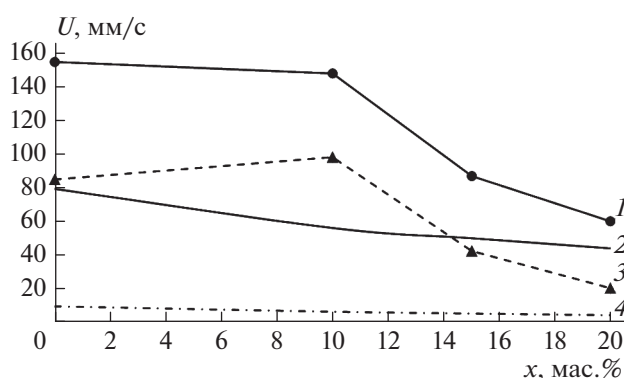
**Таблица 2.** Характеристики смесей (Ti + C) + xNi и скорости их горения в гранулированных смесях, содержащих ( $U$ ) и не содержащих ( $U_0$ ) ПВБ

x, мас. %	$T_{ad}$ , К	$c_s$ , Дж/(кг · К)	$\rho_s$ , кг/м <sup>3</sup>	4%-ный р-р ПВБ		10%-ный р-р ПВБ		Без ПВБ
				$\rho_b/\rho_s$	$U$ , см/с	$\rho_b/\rho_s$	$U$ , см/с	
0	3300	560	930	0.9	130	2.3	155	70
5	3144	560	930	0.8	95	–	–	58
10	3144	555	930	0.8	63	2.1	147.5	50
15	3144	549	970	0.7	62.5	1.2	87.3	45
20	3037	544	1020	0.7	43.5	1.7	60	40

*Примечание:* определение параметров  $c_s$ ,  $\rho_s$  и  $\rho_b$  дано в описании формулы (1).



**Рис. 3.** Скорости горения смесей А в зависимости от содержания Ni (в %): 1 – экспериментальная скорость горения  $U$ ; 2 – скорость  $U_f$ , определяемая по формуле (2); 3 – экспериментальный прирост скорости горения  $U - U_0$ ; 4 – расчетный прирост скорости горения  $U_f - U_0$ .



**Рис. 4.** Скорости горения смесей Б в зависимости от содержания Ni (в %). Обозначения те же, что и на рис. 3.

на рис. 3 (кривая 3), а в смесях Б – на рис. 4 (кривая 3).

В соответствии с теорией фильтрационного горения (ТФГ) [11, 12] при спутном потоке газообразных ПР ПВБ максимально возможная скорость горения  $U_f$  выражается следующим образом:

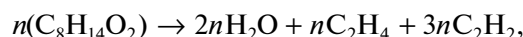
$$U_f = U_0 + G_g c_g / c_s \rho_s. \quad (1)$$

Здесь  $U_0$  – экспериментальная скорость фронта горения в отсутствие потока газа,  $G_g$  – массовый расход газа,  $\rho_g$  и  $c_g$  – плотность и 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 связующего вещества в единице объема. В проведенных экспериментах отношение плотностей связующего и вещества смеси  $\rho_b / \rho_s \sim 1-2\%$ , т.е. отноше-

ние  $\rho_b c_g / c_s \rho_s$  мало. Тогда выражение (1) можно преобразовать к виду

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

Применим выражение (2) для оценки влияния количества связки на скорость горения исследуемых смесей. Продукты разложения ПВБ состоят в основном из смеси углеводородов и водяного пара. Если предположить, что разложение ПВБ описывается стехиометрическим уравнением:



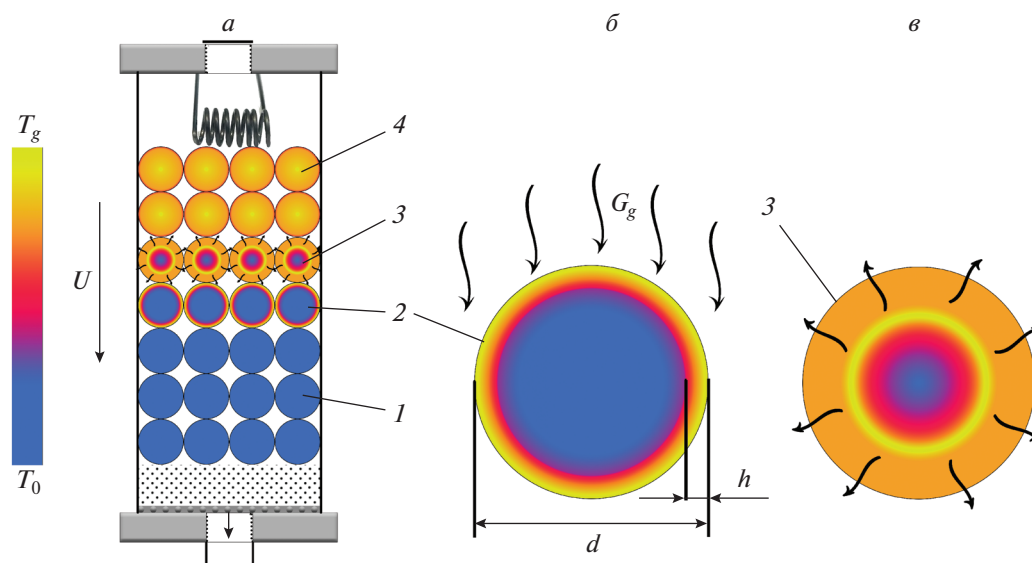
то удельная теплоемкость продуктов разложения при температуре  $300^\circ\text{C}$  составит  $\sim 2500$  Дж/(кг · К). Расчеты показывают, что второй член выражения (2) мал (меньше экспериментальной ошибки определения скорости горения) и  $U_f \approx U_0$ . Прирост скорости горения  $U_f - U_0$  в зависимости от количества Ni в смесях А показан на рис. 3 (кривая 4), а в смесях Б – на рис. 4 (кривая 4). Видно, что во всем диапазоне концентраций Ni для смесей Б (ср. кривые 3 и 4 на рис. 4) прирост скорости горения  $U_f - U_0$ , определяемый по формуле (2), за счет потока продуктов разложения ПВБ в несколько раз меньше по сравнению с наблюдаемым в экспериментах приростом  $U - U_0$ , и разница тем больше, чем ниже содержание никеля. Для смеси А существенная разница между  $U_f - U_0$  и  $U - U_0$  обнаружена только при содержании никеля  $x < 10$  мас. % (ср. кривые 3 и 4 на рис. 3).

Объяснить полученные результаты в предположении кондуктивного (фильтрационного) режима горения невозможно. Другим возможным механизмом горения гранулированных систем в потоке фильтрующегося газа является конвективный режим [13, 14].

Конвективный механизм горения был обнаружен при исследовании механизма СВ-синтеза в гранулированных системах Ti + yC ( $y = 0.5, 0.75, 1$ ) в спутном потоке азота [13]. Было показано, что в конвективном режиме поток активного газа поджигает гранулы с поверхности, обеспечивая более высокую скорость фронта горения, чем следует из расчетов по ТФГ и чем наблюдается в потоке инертного газа. Как же могут ПР ПВБ, разложение которого происходит при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$ , попасть за фронт горения и обеспечить воспламенение частиц титана, находящихся на поверхности гранул? Для ответа на этот вопрос необходимо принять во внимание двумерную структуру волны горения гранулированной смеси в конвективном режиме [13–15]. Действительно, время воспламенения гранулы в конвективном режиме можно оценить по формуле

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

Для экспериментальных скоростей  $U$  горения гранул характерного размера  $d = 1$  мм при увели-



**Рис. 5.** 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 прогретого слоя).

чении содержания Ni в смеси с 0 до 20% время воспламенения изменяется от 0.008 до 0.023 с для смесей А и от 0.006 до 0.017 с для смесей Б. Время тепловой релаксации гранулы выражается как

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

где  $r = d/2$ ,  $a$  – коэффициент температуропроводности. Подставляя в (4)  $a = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с [16], получаем  $t_h = 0.25$  с. Видим, что для всех исследованных смесей  $t_h \gg t$ , а значит, гранула не прогревается к моменту воспламенения ее поверхности. Таким образом, выполнено необходимое условие для реализации конвективного режима.

На рис. 5 схематично представлен процесс горения образца в конвективном режиме. Во фронте воспламенения в масштабе каждой гранулы структура фронта горения является двумерной: видимый фронт горения идет по поверхности гранулы, а фронт прогрева гранулы распространяется от поверхности к центру. Одновременно происходит разложение ПВБ в прогретом слое гранулы. Толщина этого слоя к моменту воспламенения зависит от скорости горения  $U_0$  вещества гранулы. Образовавшиеся ПР ПВБ, имеющие относительно низкую температуру и фильтрующиеся к поверхности, препятствуют нагреву гранулы. Как показывают оценки по формулам (3), (4), за время воспламенения гранулы основная масса ПВБ внутри нее не успевает разложиться. При сгорании гранулы за фронтом воспламенения связующее вещество разлагается, а газообразные ПР ПВБ нагреваются, проходя сквозь слой горя-

щих гранул (спутная фильтрация). Горячий поток ПР ПВБ обеспечивает конвективный режим горения подобно внешнему потоку активного газа.

Эксперименты показали, что характер влияния количества связки на закономерности горения существенно зависит от кондуктивной скорости горения  $U_0$  смеси, т.е. от содержания Ni в смеси (табл. 2). Нагрев гранулы горячим потоком газа, распространяющимся вдоль ее поверхности, становится эффективным и приводит к воспламенению после того, как прогреется слой толщиной порядка  $h = a/U_0$  (коэффициент  $a$  принимается равным  $10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с [16]). На рис. 6 кривая 2 показывает толщины прогретого слоя  $h$  для гранул с разным содержанием Ni.

Если считать, что гранулы имеют форму сферы, то в линейном приближении доля прогретого слоя равна  $3h/r$ . Тогда для воспламенения гранулы диаметром 1 мм (средний размер гранул, использованных в экспериментах) необходимо прогреть около 8% массы гранулы в смеси Ti + C, 12 и 13% массы гранулы в смеси с 10- и 15%-ным содержанием Ni и примерно 15% массы гранулы в смеси с 20%-ным содержанием Ni. Поэтому для воспламенения этих смесей требуется разное количество тепла. Следует также учесть, что время действия спутного потока ПР ПВБ ограничено временем сгорания гранулы за фронтом воспламенения.

Оценим возможность зажигания гранулы в конвективном режиме теплом горячих ПР ПВБ.



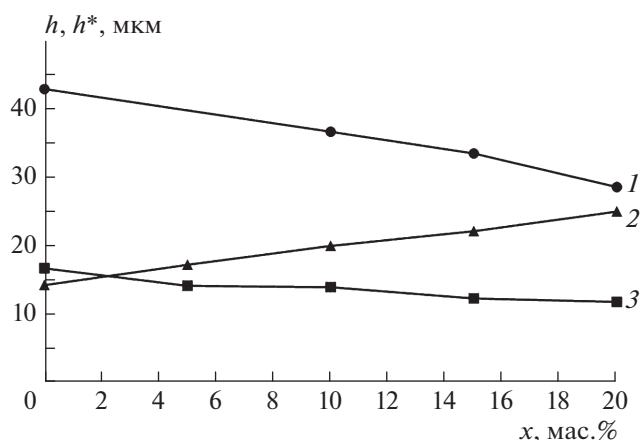


Рис. 6. Зависимость  $h$  (кривая 2) и  $h^*$  (кривые 1, 3) от содержания  $x$  никеля в смеси при  $T_{ig} = 1155$  К: 1 – для смесей Б и 3 – для смесей А.

В стационарной волне горения имеет место следующее соотношение:

$$(T_g - T_{ig})U\rho_b c_g = (T_{ig} - T_0)U\rho_s c_s 3h^*/r, \quad (5)$$

где  $T_g$  – температура горячего газа,  $T_0$  – начальная температура гранулированной смеси,  $T_{ig}$  – температура воспламенения. Как видно из (5), глубина слоя  $h^*$ , который может быть доведен до температуры воспламенения потоком ПР ПВБ, не зависит явным образом от величины  $U$ . Из результатов работы [13] следует, что возможность реализации конвективного режима горения зависит от значения  $T_{ig}$ . Понижение температуры воспламенения от температуры плавления титана (1933 К) до температуры перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  в титане ( $T_{ig} = 1155$  К) способствует переходу в конвективный режим горения. Ясно, что при таком маленьком содержании ПВБ в смеси и, соответственно, небольшом массовом потоке ПР ПВБ для реализации конвективного режима горения воспламенение гранул должно происходить легче. Поэтому при вычислении  $h^*$  в качестве температуры воспламенения принята температура перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  в титане. Подставляя в выражение (5) значения параметров смесей из табл. 2, температур  $T_g = T_{ad}$ ,  $T_0 = 300$  К и принимая  $c_g \approx 2500$  Дж/(кг · К), получаем оценку  $h^*$ .

На рис. 6 показаны результаты расчетов  $h^*$  для смесей Б (кривая 1) и А (кривая 3) с разным содержанием никеля  $x$  в сравнении с толщиной слоя  $h$  (кривая 2), который необходимо нагреть для воспламенения гранул. Сравнение кривых 1 и 3 с кривой 2 позволяет оценить, при каком содержании никеля в смесях  $(Ti + C) + xNi$  тепла ПР ПВБ будет достаточно для выполнения необходимого условия воспламенения гранулы:  $h^* > h$ . Видно, что для смесей с малым содержанием ПВБ (смеси А)  $h^* > h$  лишь при содержании никеля  $x < 3$  мас.%. В этой

области и реализуется конвективный режим. В смесях А с большим содержанием никеля горение происходит в кондуктивном (фильтрационном) режиме. Для смеси Б расчеты указывают на возможность реализации конвективного режима горения во всех исследованных смесях в диапазоне содержания никеля  $x = 0–20$  мас.%.

Из рис. 6 следует, что для смесей с малым содержанием ПВБ при массовой доле никеля в смеси  $\geq 10\%$  горение должно происходить в кондуктивном (фильтрационном) режиме, т.е. описываться формулой (2). Однако из рис. 3 видно, что экспериментальная скорость горения больше расчетной. Эта разница может быть связана с тем, что при расчете  $U_f$  по формуле (2) в качестве значения скорости горения в отсутствие потока газа использованы значения  $U_0$  для смесей с другой температурой воспламенения. Экспериментально полученные  $U_0$  – это скорости горения составов, не содержащих ПВБ. В кондуктивном режиме горения в отсутствие ПВБ для воспламенения гранулы ее необходимо нагреть в точке контакта до температуры плавления титана (1933 К), при которой начинается реакция взаимодействия частиц титана с сажей [17, 18]. При наличии ПВБ воспламенение гранулы может происходить за счет реакции взаимодействия титана с ПР ПВБ, которая начинается при температуре фазового перехода в титане (1155 К). В рамках фильтрационного (кондуктивного) механизма горения понижение температуры воспламенения ведет к уменьшению времени передачи горения от гранулы к грануле и, соответственно, к увеличению скорости горения. Таким образом, расчет по формуле (2) с использованием экспериментального значения  $U_0$  – это оценка снизу. Для подтверждения правильности выбора величины температуры воспламенения, равной 1155 К, на рис. 7 приведены зависимости от содержания никеля толщины  $h$  прогретого слоя гранулы (кривая 2) и глубины слоя  $h^*$  (кривые 1, 3), нагреваемого до температуры воспламенения  $T_{ig} = 1933$  К потоком ПР ПВБ в стационарной волне конвективного горения, для смесей Б (1) и А (3). Как видно из рис. 7, условия реализации конвективного режима не выполняются для смесей А и Б во всем диапазоне исследованных концентраций Ni в смеси.

Отметим, что дополнительным препятствием перехода горения в конвективный режим является тот факт, что за фронт воспламенения попадает только часть ПВБ, которая не разложилась при создании прогретого слоя в грануле. Это уменьшает  $\rho_b$  в левой части соотношения (5), а значит, и  $h^*$ . Таким образом, главными факторами, определяющими возникновение конвективного режима горения в потоке ПР ПВБ, являются произведение  $\rho_b c_g$  и скорость горения  $U_0$  смеси в отсутствие потока газа.

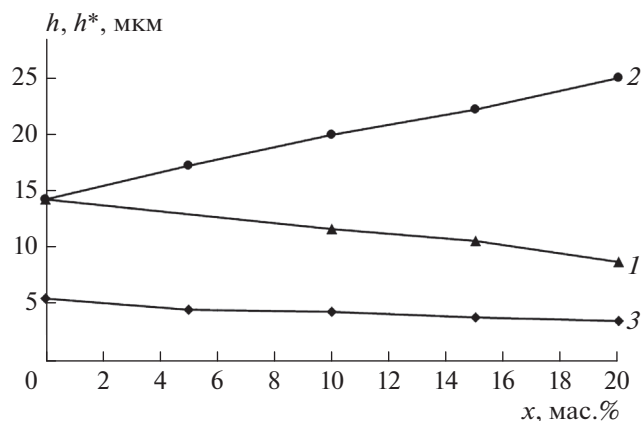


Рис. 7. То же, что и на рис. 6, но при  $T_{ig} = 1933$  К.

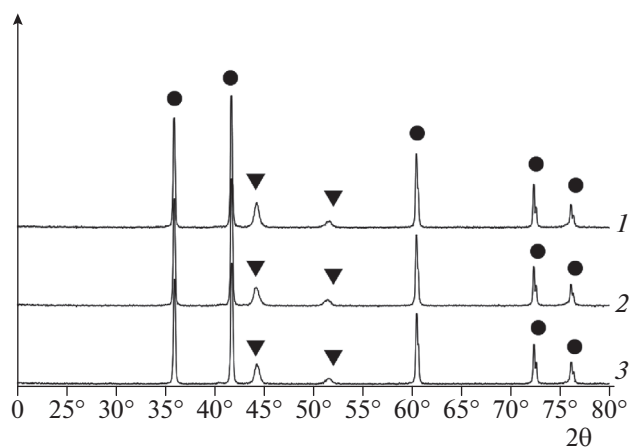


Рис. 8. Дифрактограммы продуктов горения смесей  $(Ti + C) + 15\% Ni$  (● — TiC, ▼ — Ni) при содержании ПВБ 10% (1), 4% (2) и без ПВБ (3).

Продукты синтеза, полученные из гранулированной шихты при различном содержании никеля, представляют собой гранулы, которые не спекаются друг с другом, что облегчает процесс их переработки в порошок. В соответствии с (5) увеличение размера  $r$  гранул при неизменности всех остальных параметров расширяет область реализации конвективного режима горения, так как при этом увеличивается  $h^*$ .

В отличие от работы [5], где при 15%-ном содержании в шихте Ni в продуктах синтеза наблюдались интерметаллиды, рентгенофазовый анализ показал независимость фазового состава продуктов горения исследованных смесей от содержания ПВБ и никеля. Фазовый состав соответствует термодинамическим расчетам, т.е. включает в себя всего две фазы — TiC и Ni. На рис. 8 приведены дифрактограммы полученных продуктов горения смесей  $(Ti + C) + 15\% Ni$  для разного содержания ПВБ в них.

Проведенные эксперименты демонстрируют влияние содержания ПВБ на режим горения гранулированных смесей. Полученные результаты помогают решить, какой режим синтеза следует выбирать для получения композиционного порошка из гранулированных смесей при увеличении размера проточного реактора — кондуктивный или конвективный, т.е. использовать шихту с большим или меньшим содержанием ПВБ. Увеличение размеров реактора и прежде всего длины засыпки из гранул приводит к увеличению давления внутри реактора. С повышением скорости горения увеличивается количество газообразных продуктов ПВБ, образующихся в единицу времени. В соответствии с теорией фильтрации для отвода увеличивающегося количества газообразных продуктов давление должно возрастать. В конвективном режиме горения скорость фронта воспламенения квадратично зависит от массового потока газа [14]. Скорость горения вещества гранул и, соответственно, время их сгорания за фронтом воспламенения практически не зависят от величины газового потока. В этом случае, как показано в работе [19], существует положительная обратная связь между скоростью горения и потоком фильтрующегося через фронт газа: чем выше скорость горения, тем больше поток газа, и наоборот. В результате скорость горения и вместе с ней поток газа растут экспоненциально, а следовательно, экспоненциально растет и давление внутри реактора. На основании изложенного можно заключить, что для обеспечения стабильной и безопасной работы укрупненных реакторов следует проводить синтез в кондуктивном режиме горения, используя шихты с низким содержанием ПВБ.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определено значение скорости фронта горения гранулированной смеси  $(Ti + C) + xNi$  при  $x = 0, 5, 10, 15$  и  $20\%$  в отсутствие внешнего потока газов.
2. При сравнении расчетных скоростей горения, полученных в соответствии с ТФГ, и экспериментальных данных сделан вывод о реализации конвективного режима горения в гранулированной смеси  $(Ti + C) + xNi$  при массовом содержании ПВБ  $\sim 1-2$  мас. %.
3. Сравнение характерных времен тепловой релаксации и воспламенения гранулы позволило объяснить механизм попадания за фронт воспламенения ПВБ и формирование горячего потока газообразных продуктов его разложения, необходимого для реализации конвективного режима горения.
4. На основании экспериментального и теоретического анализов процесса горения сделан вы-

вод о том, что воспламенение гранул смеси ( $Ti + C + xNi$ ) в конвективном режиме происходит при температуре перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  в титане (1155 К).

5. Показано, что в стационарной конвективной волне горения глубина слоя, который может быть нагрет до температуры воспламенения потоком ПР ПВБ, не зависит от скорости фронта горения.

6. Результаты сравнения толщины прогретого слоя в кондуктивной волне горения и глубины прогретого слоя в стационарной конвективной волне горения показали, что они качественно правильно отражают область реализации конвективного режима горения при изменении содержания никеля и ПВБ в смеси.

7. Показано, что при масштабировании процесса получения композиционных порошков из гранулированной шихты в режиме спутной фильтрации ПР ПВБ следует обеспечивать реализацию кондуктивного режима горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект “Аспиранты” № 19-33-90114).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huang L., Wang H.Y., Qiu F., Jiang Q.C.* // Mat. Sci. Eng., A. 2006. V. 422. P. 309; <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.019>
2. *Boutefnouchet H., Curfs C., Triki A., Boutefnouchet A., Vrel D.* // Powder Technol. 2012. V. 2017. P. 443; <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.10.061>
3. *Yang Y.F., Wang H.Y., Zhang J., Zhao R.Y., Liang Y.H., Jiang Q.C.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2736–2739; <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02486.x>
4. *Yang Y.F., Wang H.Y., Zhao R.Y., Liang Y.H., Zhan L., Jiang Q.C.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 460. P. 276; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.010>
5. *Yang Y.F., Wang H.Y., Liang Y.H., Zhao R.Y., Jiang Q.C.* // Mat. Sci. Eng., A. 2008. V. 474. P. 355. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.04.061>
6. *Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Погужев Ю.С.* // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 3. С. 31.
7. *Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 61.
8. *Тарасов А.Г., Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Баринюв Ю.Н.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 3. С. 77; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16030110>
9. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И., Алымов М.А.* // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1169; <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110113>
10. *Бадалян В.Е., Кулешова Ю.П.* Производство и применение поливинилбутираля. М.: НИИТЭХИМ, 1984.
11. *Мержанов А.Г., Мукасян А.С.* Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007.
12. *Lapshin O.V., Prokof'ev V.G., Smolyakov V.K.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2018. V. 27. № 1. P. 14; <https://doi.org/10.3103/S1061386218010041>
13. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 23. <https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126>
14. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г.* // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 57; <https://doi.org/10.15372/FGV20190307>
15. *Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 24; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030063>
16. *Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А.* // Физика горения и взрыва. 1981. № 1. С. 79.
17. *Князик В.А., Мержанов А.Г., Соломонов Б.В., Штейнберг А.С.* // Там же. 1985. Т. 21. № 3. С. 69.
18. *Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А.* // Там же. 2013. № 5. С. 55
19. *Гусаченко Л.К., Зарко В.Е., Рычков А.Д., Шокина Н.Ю.* // Там же. 2003. Т. 39. № 6. С. 97.