

УДК 536.46

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ И ПРИМЕСНОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ Ti—Si—C

Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина, Н. И. Абзалов,  
Д. С. Васильев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН,  
142432 Черноголовка, seplb1@mail.ru

Проведено исследование горения порошковых и гранулированных смесей  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$ ,  $0 \leq X \leq 1$ . Экспериментальные значения скорости горения порошковых смесей зависели от доли  $X$  бинарной смеси  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ , от характерного размера частиц титана  $d(\text{Ti})$  в шихте и от величины свободного объема над шихтой в реакторе. Для объяснения результатов использована конвективно-кондуктивная модель горения. Показано, что характер изменения скорости горения порошковых смесей при возрастании  $X$  связан с выполнением или невыполнением условий прогрева частиц шихты и десорбции примесного газа перед фронтом горения. Большое количество жидкой фазы при  $0.4 < X < 0.6$  препятствует выравниванию давления газа перед и за слоем расплава, что обеспечивает максимальные скорости горения тройной смеси при  $d(\text{Ti}) = 120$  мкм (или минимальные при  $d(\text{Ti}) = 20$  мкм по данным других авторов). По экспериментальным скоростям горения смесей с гранулами размером  $0.6 \div 1.7$  мм рассчитаны время передачи горения между гранулами и скорость горения вещества внутри гранул, т. е. скорость горения порошковых смесей при нивелировании влияния газовой выделения. Зависимость скорости горения вещества гранул от  $X$  близка к линейной. Для состава  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  показано, что, в отличие от смеси  $\text{Ti} + \text{C}$ , благодаря выделению примесных газов за слоем расплава, скорость фронта горения в порошковой смеси превышает скорость горения гранулированных смесей и скорость горения вещества внутри гранул.

Ключевые слова: СВС, Ti—Si—C, механизм горения, порошок, гранулы, примесное газовыделение.

DOI 10.15372/FGV2023.9336

EDN JWRABF

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка современных износостойких композитных материалов с низким коэффициентом трения базируется на концепции формирования многофазных систем [1]. Тройная система Ti—Si—C представляет интерес с точки зрения создания перспективных композиционных материалов с высоким модулем упругости и стойкостью к высокотемпературному окислению [2]. Понимание механизма распространения волны горения при одновременном протекании двух и более экзотермических реакций имеет принципиальное значение для оптимизации получения многокомпонентных соединений методом самораспространяющегося высо-

котемпературного синтеза (СВС). К настоящему времени выполнены многочисленные исследования по определению оптимального состава исходных смесей и условий получения целевого фазового состава и микроструктуры продуктов горения (см., например, [3]).

Среди первых работ по исследованию СВС тройной системы  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$ , где  $X$  представляет собой долю смеси  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ , была работа [4]. В ней приведена экспериментальная зависимость скорости горения смеси на основе порошка Ti с характерным размером частиц 20 мкм от соотношения бинарных составляющих, имеющая глубокий минимум при  $X = 0.4 \div 0.5$ . Авторы предположили, что добавка смеси Ti + C к смеси  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  приведет к уменьшению скорости горения композитной смеси в три раза

из-за конкуренции процессов растворения углерода и кремния в расплаве титана. Основанием для такого предположения стало примерное равенство долей неметаллических компонентов в тройной смеси состава, который горел с минимальной скоростью. Опираясь на полученные результаты и на аналогичное поведение скорости горения композитной смеси  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) - X(\text{Ti} + 2\text{B})$  [5, 6], авторы [4] выдвинули гипотезу о существовании универсального эффекта взаимного торможения реакций горения бинарными смесями для тройных систем  $2\text{Me} + a\text{Y} + b\text{Z} = \text{MeY}_a + \text{MeZ}_b$ , где Me — металл (Ti, Zr, Hf и т. д.), а Y и Z — неметаллические реагенты, которые образуют прочную связь с металлом, а друг с другом реагируют слабо (как, например, C—Si, C—B, C—Al, Si—B, B—Al). Однако работа [4] не получила своего продолжения, а иного объяснения экспериментальным данным с тех пор не появилось.

Возможной альтернативой является объяснение результатов [4] влиянием примесного газовыделения на скорость горения. Ранее авторы настоящей работы показали сильное влияние выделения примесных газов на скорость горения бинарных смесей Ti + C и 5Ti + 3Si [7–9]. Для объяснения этого влияния авторы использовали конвективно-кондуктивную модель горения (ККМГ) [10, 11]. В рамках этой модели видимая скорость фронта горения определяется конвективным перемещением слоя расплава под действием капиллярных сил и разностью давлений примесных газов перед и за слоем расплава. Для объяснения закономерностей горения порошковых образцов в отсутствие фильтрации газа через боковые стенки выражение для скорости движения слоя расплава (скорости фронта горения) имеет следующий вид:

$$u_p = k_m \Delta p / \Delta = k_m / \Delta (B_m \sigma / r - (p_f - p_b)). \quad (1)$$

Здесь  $u_p$  — скорость перемещения слоя расплава, она же видимая скорость фронта горения в порошковой шихте;  $\Delta p$  — перепад давления за и перед слоем расплава;  $k_m$  — коэффициент фильтрации расплава;  $\Delta$  — толщина слоя расплава, коррелирующая с характерным размером плавящихся частиц  $d$  реакционной смеси;  $B_m \sigma / r$  — капиллярное давление, вызванное силами поверхностного натяжения,

$B_m$  — множитель, зависящий от формы частиц мелкодисперсного компонента, их упаковки, пористости среды и краевого угла смачивания мелкодисперсного компонента раствором титана,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения расплава,  $r$  — диаметр пор, который принято считать равным характерному размеру мелкодисперсного тугоплавкого компонента;  $p_f - p_b$  — разность давлений примесных газов перед и за слоем расплава. Если  $p_f > p_b$ , то газ мешает проникновению расплава и замедляет скорость горения. При  $p_f < p_b$  давление примесных газов способствует проникновению расплава в исходную шихту и увеличивает скорость горения. В соответствии с ККМГ, чтобы выяснить, выделяются ли примесные газы перед слоем расплава, необходимо сравнить ширину зоны кондуктивного прогрева в волне горения с размерами частиц исходных реагентов. Поэтому теория носит название конвективно-кондуктивной. Когда перепад давлений примесных газов перед и за слоем расплава  $p_f - p_b$  больше капиллярного давления  $B_m \sigma / r$ , конвективный режим горения невозможен. Как видно из выражения (1), если примесное газовыделение в смеси отсутствует, то скорость фронта горения зависит только от скорости течения расплава под действием капиллярного давления и коэффициента фильтрации расплава, т. е. реализуется чисто конвективный режим, не зависящий от кондуктивной теплопередачи.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальной проверке гипотезы об универсальном характере торможения скорости горения вследствие конкуренции между реакциями неметаллических реагентов с титаном и в применении ККМГ для объяснения изменения скорости горения системы  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$ ,  $0 \leq X \leq 1$ , для порошковых и гранулированных смесей.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты выполнены на оригинальной установке (рис. 1).

Процесс горения записывался с помощью цифровой видеокамеры SONY FDR AX-700 (скорость съемки  $100 \div 250$  кадр/с). Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепа-

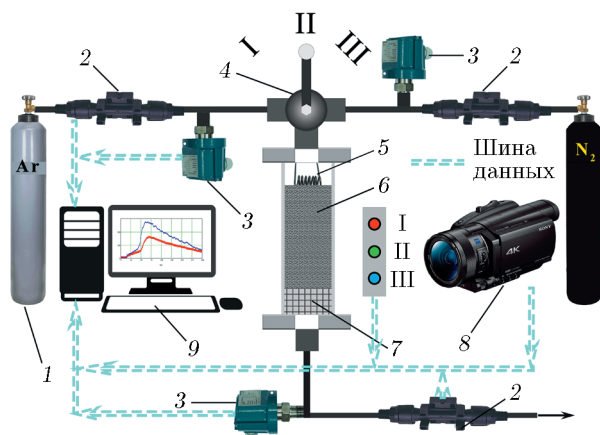


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

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

Таблица 1

## Характеристики исходных компонентов

Компонент	Марка	Размеры частиц, мкм	
		до 50 %	до 90 %
Ti	ПТМ-1(с)	< 105	< 169
Si	П/п	< 27	< 68
C (сажа)	П-803	< 2.5	< 5
Поливинилбутираль			
Спирт этиловый 95 %			

де давления 1 атм. Свободный объем над образцом можно было изменять, перекрывая газовую магистраль. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость перемещения фронта горения. Измерение температуры горения порошковых смесей насыпной плотности проводилось в центре образца при помощи термопары W/Re 5/20, для этого шихту помещали в бумажный стаканчик.

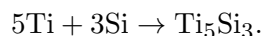
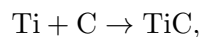
Характеристики исходных порошков для приготовления смесей приведены в табл. 1.

Массовое распределение частиц исходных порошков по размерам определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201C. При расчетах в качестве характерного размера частиц порошков принимались размеры в максимуме распределения:  $d(\text{Ti}) = 120$  мкм,  $d(\text{Si}) = 50$  мкм.

Метод гранулирования смесей подробно

описан в работах [7–9]. Гранулирование проводилось 4%-м (мас.) раствором поливинилбутираля в этиловом спирте, содержание поливинилбутираля в сухой смеси не превышало 1 % (мас.). В экспериментах использовались гранулы размером  $0.4 \div 0.8$  и  $1.4 \div 2$  мм. При расчетах в качестве размера гранул приняты средние значения границ фракции:  $D = 0.6$  и  $1.7$  мм соответственно.

Порошковые смеси реагентов были приготовлены с разным соотношением бинарных стехиометрических смесей из расчета образования конечных продуктов  $\text{TiC}$  и  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ :



В табл. 2 приведены массовый состав исследованных смесей и расчетные (адиабатические) температуры их горения с округлением до 10 K. Термодинамические расчеты выполнены с использованием программного комплекса THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены фотографии внешнего вида и кадры горения порошковых и гранулированных смесей состава  $0.2(\text{Ti} + \text{C}) + 0.8(5\text{Ti} + 3\text{Si})$ . Фотографии смесей с другим соотношением бинарных составляющих выглядят аналогично.

Видеосъемка показала, что горение порошковых и гранулированных смесей  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  при всех  $X$  происходит в стационарном режиме. Фронт горения плоский, что позволяет достоверно определить скорость

Таблица 2

Массовый состав смеси  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$ , измеренная ( $T_c$ ) и расчетная ( $T_{ad}$ ) температуры горения

$X$	Ti, %	C, %	Si, %	$T_{ad}$ , K	$T_c$ , K
0	80	20	0	3 290	2 950
0.2	78.8	16	5.2	3 160	2 450
0.4	77.6	12	10.4	2 820	—
0.6	76.4	8	15.6	2 430	2 400
0.8	75.3	4	20.7	2 400	—
1	74.1	0	25.9	2 400	2 350

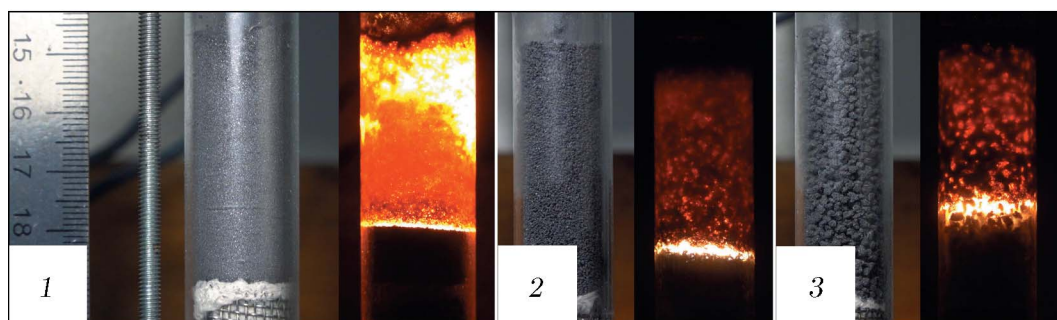


Рис. 2. Внешний вид и кадры горения исходной порошковой (1) и гранулированных с размером гранул  $D = 0.6$  (2) и  $1.7$  мм (3) смесей состава  $0.2(\text{Ti} + \text{C}) + 0.8(5\text{Ti} + 3\text{Si})$

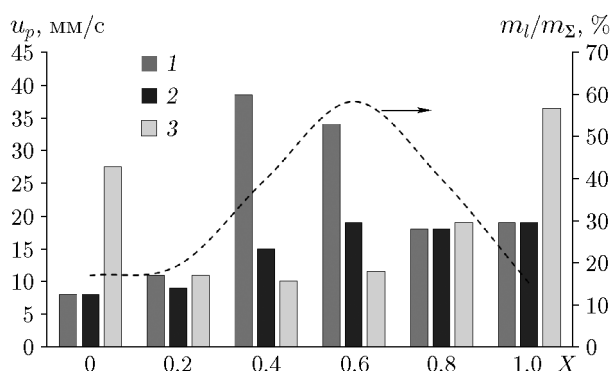


Рис. 3. Скорость горения порошковых смесей  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  при варьировании доли  $X$ , массовая доля жидкой фазы в реакционной смеси (штриховая линия):

1 — свободный объем над шихтой  $5 \text{ см}^3$ ; 2 — свободный объем над шихтой  $30 \text{ см}^3$ ; 3 — данные работы [4]

горения. Значения скорости горения, используемые в статье, осреднены по данным 3–4 экспериментов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10 %.

На рис. 3 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковых смесей  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  при разных значениях  $X$  (столбцы 1). Отметим, что методика выполнения экспериментов совпадала с работами [7–9], в которых исследовалось горение бинарных смесей  $\text{Ti} + \text{C}$  и  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ . Переключатель 4 (см. рис. 1) после продувки аргоном был установлен в положение II и отсекал газовую магистраль от реактора. В этом случае свободный объем над смесью составлял  $5 \text{ см}^3$ . В отдельных экспериментах после продувки переключатель 4 оставался в положении I, что за счет газовой магистрали увеличило свободный

объем над шихтой до  $30 \text{ см}^3$ . По ходу изложения такие эксперименты будут отмечены отдельно.

Видно, что скорости фронта горения смесей с  $X = 0.4, 0.6$  намного превышают скорости горения бинарных смесей (см. рис. 3, столбцы 1). При увеличении свободного объема над шихтой максимальные значения скоростей горения уменьшаются практически до скорости горения смеси  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  (столбцы 2). Эта картина полностью противоположна той, которую наблюдали авторы работы [4], в которой для смесей с  $X = 0.4, 0.6$  зафиксированы минимальные скорости горения (столбцы 3). Штриховая линия на рис. 3 показывает долю жидкой фазы  $m_l$  относительно общей массы реакционной смеси  $m_\Sigma$  при максимальной температуре горения смеси  $T_{ad}$  (рассчитанную с использованием программного комплекса THERMO). Отметим, что значение  $X$  для максимума содержания жидкой фазы не совпадает с тем, при котором наблюдались экстремумы скорости горения тройной смеси: максимум в настоящей работе и минимум в [4].

Используем подход ККМГ и выражение (1), чтобы объяснить появление экстремумов скорости горения порошковой смеси  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  при изменении  $X$  и вдвое большие значения скорости горения смеси  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  по сравнению со смесью  $\text{Ti} + \text{C}$ , несмотря на более высокую температуру горения последней (см. табл. 2). В порошковой смеси выделение примесных газов перед фронтом горения происходит при одновременном выполнении двух условий, обеспечивающих прогрев частиц исходных компонентов [7]. Во-первых, характерный размер частицы  $d$  меньше ширины зоны прогрева  $L = a_c/u_p$ , где  $u_p$  — экспериментальная скорость горения гетерогенной по-

Таблица 3

Исходные данные и результаты расчетов ( $L$ ,  $t$ ,  $t_h$ ) для частиц Ti в зависимости от доли  $X$  в порошковых смесях состава  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$

$x$	$u_p$ , мм/с	$d$ (Ti), мкм	$L$ , мкм	$t_h$ (Ti), мс	$t$ , мс	Прогрев
0	8	120	125	0.45	16	+
0.2	11		91		8	—
0.4	38.5		26		0.7	—
0.6	34		29		0.9	—
0.8	18		56		3.1	—
1	19		53		2.8	—

Примечание. (+) — условия (2), (3) выполнены, (—) — хотя бы одно условие прогрева не выполнено.

рошковой смеси,  $a_c$  — ее температуропроводность:

$$d < L. \quad (2)$$

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

$$t_h < t. \quad (3)$$

При вычислении  $L$ ,  $t$ ,  $t_h$  использованы следующие теплофизические характеристики компонентов:  $a_c = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с [12],  $a(\text{Ti}) = 8 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с [13],  $a(\text{C}) = 2 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с [14],  $a(\text{Si}) = 5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с [15] и экспериментальные данные о скоростях горения порошковых смесей  $u_p$ . В работе [12] показано, что температуропроводность в зоне прогрева волны горения порошковых смесей изменяется слабо, поэтому значения  $a_c$  принимались одинаковыми.

Результаты расчетов для титана с характерным размером частиц порошка  $d(\text{Ti}) = 120$  мкм, использованного в настоящей работе, приведены в табл. 3. Знак (+) в последней графе означает, что условия (2), (3) выполнены, знак (—) указывает, что хотя бы одно условие прогрева не выполняется.

Выделение примесных газов из частиц кристаллического кремния пренебрежимо мало по сравнению с частицами Ti и сажи [16], поэтому его влияние на процесс горения можно не учитывать. Для частиц сажи характерный размер  $3 \div 4$  мкм намного меньше ширины зоны прогрева  $L$  (см. табл. 3). Оценка

времени тепловой релаксации частиц сажи дает значение  $t_h = 0.01 \div 0.02$  мс, значит, условия прогрева (2), (3) для них выполняются при всех  $X$ . Однако количество сажи в тройной смеси уменьшается с 20 % до нуля, что приводит к уменьшению тормозящего действия примесных газов из сажи на скорость фронта горения до нуля при возрастании  $X$  от 0 до 1.

Из табл. 3 видно, что для частиц титана условие (3) выполняется для всех составов смеси, но условие прогрева (2) выполняется только для смеси с  $X = 0$ . Значит, только в смеси Ti + C выделение примесных газов из обоих компонентов происходит в основном в зоне прогрева волны горения и, в соответствии с ККМГ, тормозит распространение фронта. Большое фильтрационное сопротивление слоя жидкой фазы при горении смеси Ti + C, препятствующее выравниванию давлений примесного газа перед и за слоем расплава, отмечено в работе [16].

В смесях с  $0.2 \leq X \leq 1$ ,  $d(\text{Ti}) > L$  (см. табл. 3) частицы титана не успевают прогреться и выделить примесный газ перед фронтом горения. Поэтому газ выделяется в основном за фронтом горения и создает давление на слой расплава, увеличивая в соответствии с выражением (1) скорость его перемещения, а значит, и видимую скорость горения шихты. Однако массовое содержание Ti падает с 80 до 74 % при возрастании  $X$  от 0 до 1, следовательно, падает и количество примесного газа из титана, что уменьшает его давление за фронтом горения. Совокупность этих факторов может объяснить постепенное повышение скорости горения тройной смеси при увеличении  $X > 0.2$ , но не максимум скорости горения при

$0.4 \leq X \leq 0.6$ , поскольку изменение содержания обоих компонентов, выделяющих примесный газ (Ti, C), носит линейный характер.

Как видно из рис. 3, в области с максимальным содержанием жидкой фазы  $0.4 \leq X \leq 0.6$ , где  $L = 26, 29$  мкм при размере частиц титана  $d = 120$  мкм, скорость горения порошковых смесей значительно возрастает, поскольку основной процесс десорбции примесных газов происходит за фронтом горения, т. е. за слоем расплава. Эффект усиливает уменьшение газопроницаемости слоя расплава, так как чем больше содержание жидкой фазы в реакционной смеси, тем больше поровое пространство заполнено расплавом в зоне распространения, что приводит к прекращению газообмена между продуктами синтеза и зоной прогрева [10]. Несовпадение доли  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  в смеси, при которой достигается максимальное значение скорости горения ( $X \approx 0.4$ ), с областью максимального содержания расплава в смеси ( $X \approx 0.6$ ) может быть связано с тем, что температура горения выше для смеси с  $X = 0.4$  (см. табл. 2). Более высокая температура горения понижает вязкость расплава и, в соответствии с выражением (1), обеспечивает более высокую скорость горения, поскольку коэффициент фильтрации слоя расплава обратно пропорционален вязкости.

Для проверки влияния примесного газовыделения на скорость горения схема эксперимента была изменена таким образом, чтобы уменьшить давление примесных газов за слоем расплава и тем самым уменьшить скорость горения. В течение эксперимента переключатель 4 (см. рис. 1) оставался в положении I, что обеспечило дополнительно около  $25 \text{ см}^3$  свободного объема над шихтой в процессе горения. Результаты измерения скорости горения в этих условиях приведены на рис. 3 (столбцы 2). В случае  $X = 0$  (смесь Ti + C) изменение условий экспериментов не привело к заметному изменению скорости горения, поскольку, как указано выше, примесный газ в этой смеси выделяется перед фронтом горения. При  $X = 1$  (смесь  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ ) отсутствие в системе изменений в скорости горения может быть связано с обнаруженным в работе [17] уплотнением реакционной смеси при остывании расплава, затрудняющим фильтрацию через продукт синтеза. Значительное различие скоростей горения шихты при разных условиях эксперимента наблюдается только для  $X = 0.4 \div 0.6$ . Исчезновение явно

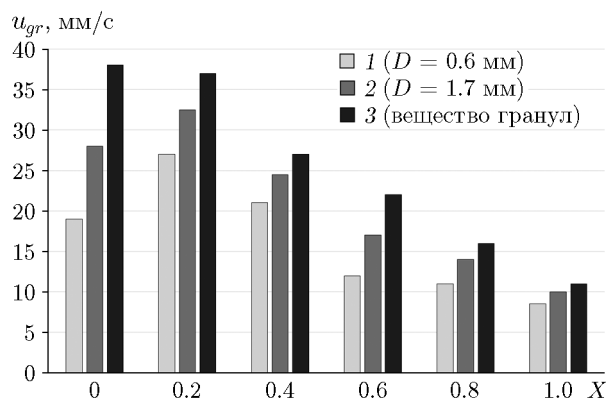


Рис. 4. Скорость горения гранулированных смесей  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  при варьировании доли  $X$  (размер гранул 0.6 (1) и 1.7 мм (2)) в сравнении со скоростью горения вещества гранул (3)

выраженного максимума для смесей с большим количеством реакционной жидкой фазы и постепенное повышение скорости горения по мере увеличения  $X$  при изменении схемы эксперимента подтвердили правильность нашего предположения.

С точки зрения ККМГ можно объяснить и результаты работы [4] (см. рис. 3, столбцы 3). Частицы титана размером 20 мкм, которые использовались в цитируемой работе, прогревались перед слоем расплава при горении смесей с  $0 \leq X \leq 1$ . Оценка по формуле (2) для смесей из [4] показывает, что для состава Ti + C ширина зоны прогрева  $L \approx 36$  мкм, для  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  — около 27 мкм. В области  $0.4 \leq X \leq 0.6$  расчет дает  $L \approx 87 \div 100$  мкм, что в 4–5 раз превышает размер частиц титана. Длительный прогрев частиц титана перед фронтом горения смесей с большим содержанием жидкой фазы сопровождается увеличением десорбции примесного газа перед слоем расплава и, соответственно, уменьшением количества примесного газа, выделяющегося за слоем расплава. В соответствии с выражением (1) увеличение разности  $p_f - p_b$  привело к появлению минимума на зависимости скорости перемещения расплава.

Перейдем к обсуждению экспериментальных результатов, полученных для гранулированной смеси  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  при изменении  $X$ . На рис. 4 приведены скорости горения смесей с гранулами характерного размера 0.6 и 1.7 мм при изменении состава шихты (столбцы 1 и 2).

Как и в работе [7], используя в экспериментах гранулы разных размеров, определим скорость сгорания вещества гранулы  $u_{com}$  и время передачи горения от гранулы к грануле  $t_{ig}$ . Напомним, что процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси, поскольку размер гранул намного больше размеров частиц исходных порошков. Но условия для отвода примесных газов из зоны горения облегчены по сравнению с порошковой засыпкой, так как длина зоны фильтрации не превышает половины диаметра гранулы  $D$ . Поэтому скорость горения вещества внутри гранулы  $u_{com}$  можно рассматривать как скорость горения порошковой смеси, в которой нивелировано влияние примесных газов.

В процессе горения гранулы сохраняли свои размеры и не спекались друг с другом, поэтому считаем, что передача тепла между ними происходит в основном в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом теплопередачи [7–9]. Поэтому считаем, что для гранулированных смесей одинакового состава скорость горения вещества гранул  $u_{com}$  и время передачи горения от гранулы к грануле  $t_{ig}$  одинаковы для гранул разных размеров. Проверим выполнение необходимых условий для применения такого подхода:

$$h < D, \quad (4)$$

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

$$h = (a_c t_{ig})^{1/2}. \quad (5)$$

Здесь  $a_c$  — температуропроводность вещества гранулы ( $a_c = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  [12]),  $t_{ig}$  — время передачи горения от гранулы к грануле. Из физических соображений ясно, что

$$t_{ig} \leq t_b = D/u_{gr}, \quad (6)$$

$t_b$  — время сгорания гранулы, рассчитанное по данным экспериментов. Для оценки сверху глубины прогрева гранулы к моменту воспламенения приравняем  $t_{ig}$  и  $t_b$ .

Для исследуемых смесей  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$ , используя экспериментальные скорости горения (см. табл. 3), по формулам (5), (6) получаем, что для гранул размером  $D = 0.6 \text{ мм}$  глубина их прогрева  $h = (a_c t_b)^{1/2}$  меняется с 0.18 до 0.27 мм. Аналогичные расчеты для гранул размером  $D = 1.7 \text{ мм}$  дают

оценку  $h = 0.25 \div 0.41 \text{ мм}$ . Поскольку для рассматриваемых смесей  $h \ll D$ , то прогрев гранул до момента воспламенения можно описать моделью полубесконечного тела. Следовательно, время передачи горения между гранулами  $t_{ig}$  можно считать равным для гранул разных размеров. Из выполнения неравенства (4) также следует, что распространение фронта горения внутри гранул идет в основном по непрогретому веществу, поэтому и скорость горения вещества гранулы  $u_{com}$  также можно полагать одинаковой для гранул разных размеров.

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

$$t_b = t_{com} + t_{ig}. \quad (7)$$

После подстановки  $t_b$  из (7) в формулу (6) и замены  $t_{com} = D/u_{com}$  получаем выражение, связывающее экспериментальное значение скорости горения гранулированной смеси  $u_{gr}$  с параметрами  $u_{com}$  и  $t_{ig}$ :

$$u_{gr} = u_{com}/(1 + u_{com}t_{ig}/D). \quad (8)$$

Для двух фракций гранул одинакового состава с разными значениями  $D$  и  $u_{gr}$  мы получаем из (8) систему двух уравнений с двумя неизвестными  $u_{com}$  и  $t_{ig}$ . Рассчитанные значения скорости горения вещества гранул  $u_{com}$  показаны на рис. 4 (столбцы 3). Видно, что соотношение значений скоростей горения гранулированных смесей и скорости горения вещества внутри гранул на рис. 4 соответствуют выражению (8): для каждого  $X$  скорость горения гранулированной смеси увеличивается при увеличении размера гранул  $D$ , скорость горения вещества внутри гранул выше скорости горения гранулированных смесей.

Сравним скорость горения вещества гранул  $u_{com}$ , т. е. порошковой смеси при нивелировании влияния примесных газов, со скоростью горения порошковых смесей в двух вариантах эксперимента — при свободном объеме над шихтой 5 и  $30 \text{ см}^3$  (рис. 5).

Величина  $u_{com}$  (рис. 5, линия 4) монотонно уменьшается по мере увеличения массовой доли  $X$  смеси  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  в композитной шихте, что согласуется со снижением адиабатической температуры горения (см. табл. 2). Для смеси  $\text{Ti} + \text{C}$  ( $X = 0$ ) скорость горения вещества в гранулах  $u_{com}$  больше скорости горения порошковых смесей (рис. 5, линии 1, 2).



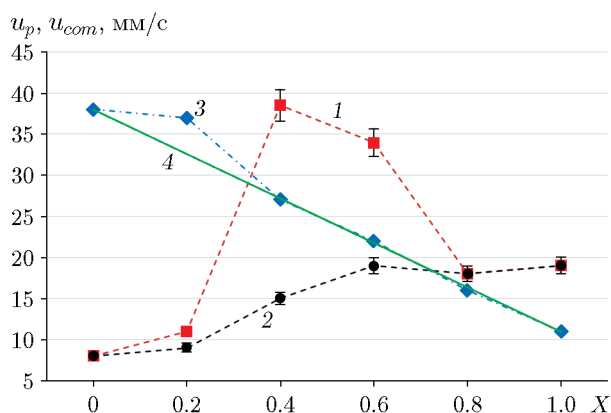


Рис. 5. Скорость горения порошковых смесей  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  при варьировании доли  $X$ :

1 — свободный объем над шихтой  $5 \text{ см}^3$ , 2 — свободный объем над шихтой  $30 \text{ см}^3$ ; скорость горения вещества гранул: 3 — расчет на основе экспериментальных данных по формуле (8); 4 — расчет по формуле (9)

Как показано выше, это связано с замедлением скорости горения порошковой смеси из-за выделения примесных газов перед слоем расплава. Для состава с  $X = 0.2$  картина аналогичная. Для смесей с  $X = 1$  скорость  $u_{com}$  ниже скорости горения порошковой смеси (линии 1, 2). Это связано с увеличением скорости горения порошковой смеси вследствие выделения примесных газов за слоем расплава. Для смесей с  $X = 0.4, 0.6$  скорость горения вещества внутри гранул ниже скорости горения порошковых смесей, если дополнительный свободный объем за фронтом горения отсутствует, и выше, если такой объем имеется.

В предположении, что продукты синтеза состоят только из  $\text{TiC}$  и  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , рассчитаем скорость горения вещества исследуемой смеси  $u_{com}^*$  как сумму скоростей горения вещества стехиометрических бинарных смесей  $u_{com}(\text{Ti} + \text{C})$  и  $u_{com}(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  с учетом их массовых долей:

$$u_{com}^* = (1 - X)u_{com}(\text{Ti} + \text{C}) + Xu_{com}(5\text{Ti} + 3\text{Si}). \quad (9)$$

На рис. 5 видно, что значения  $u_{com}^*$  (линия 4) близки к скоростям  $u_{com}$  (линия 3), полученным на основе экспериментальных скоростей горения гранулированных смесей по формуле (8). Это подтверждает, что основной причиной немоного изменения скорости горения порошковых смесей состава  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  в настоящей работе и в работе [4] является выделение примесных газов из частиц титана в процессе синтеза, а не торможение взаимодействия углерода и кремния с титаном из-за конкуренции процессов их растворения в расплаве титана, как предполагали авторы [4].

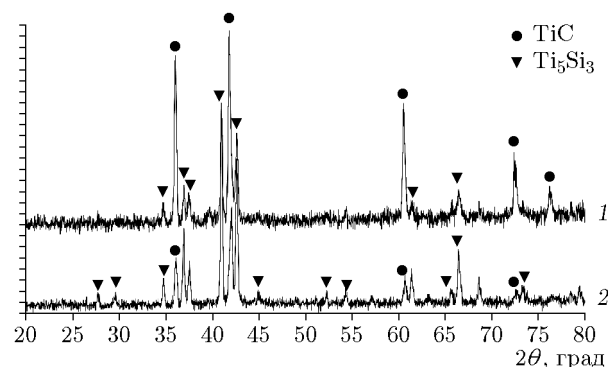


Рис. 6. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения порошковых смесей состава  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  при  $X = 0.4$  (1) и  $0.8$  (2)

На рис. 6 приведены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения порошковых смесей  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  с разным соотношением  $X$  бинарных смесей. Как видно из рисунка, фазовый состав продуктов синтеза идентичен для порошковых и гранулированных смесей одинакового состава, поэтому разница в их скоростях горения не может быть следствием разной полноты сгорания шихт разной структуры. Данные рентгенофазового анализа показывают, что состав продуктов синтеза соответствует выражению (9).

Хотя обсуждение проблем расчета кинетических параметров процесса горения находится за пределами настоящей работы, важно отметить, что полученные результаты ставят под сомнение возможность определения эффективной энергии активации реакции горения [4] по зависимости скорости фронта горения порошковых смесей от максимальной температуры из-за сильного влияния примесного газоразделения и неприменимости кондуктивной модели безгазового горения [18], связывающей скорость горения со скоростью химической реакции взаимодействия исходных реагентов.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования на примере смеси  $\text{Ti}-\text{Si}-\text{C}$  не подтвердили гипотезу об



универсальном характере торможения скорости горения вследствие конкуренции между реакциями неметаллических реагентов с титаном и показали сильное влияние примесного газовой выделения на скорость горения. Применение конвективно-кондуктивной модели горения, учитывающей влияние примесных газов, позволило с единых позиций объяснить качественно отличающийся характер зависимостей скорости горения порошковой смеси  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  при изменении  $X$  в [4] и в нашей работе.

Полученная зависимость скорости горения смеси  $(1 - X)(\text{Ti} + \text{C}) + X(5\text{Ti} + 3\text{Si})$  от доли  $X$  бинарных смесей в отсутствие влияния примесного газовой выделения описывается функцией, близкой к линейной.

Исследование выполнено с использованием оборудования Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН (номер госрегистрации 122032900050-6).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Lin Z. J., Zhuo M. J., Zhou Y. C., Li M. S., Wang J. Y. Microstructural relationships between compounds in the Ti-Si-C system // *Scripta Mater.* — 2006. — V. 55, N 5. — P. 445–448. — DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.05.014.
- Tkachenko S., Brodnikovskiy D., Cizek J., Komarov P., Brodnikovskiy Ye., Tymoshenko Ya., Csáki Š., Pinchuk M., Vasylyev O., Čelko L., Gadzyra M., Chráska T. Novel Ti-Si-C composites for SOFC interconnect materials: Production optimization // *Ceram. Int.* — 2022. — V. 48, N 19. — P. 27785–27798. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.081.
- Mishra S. K., Sherbakov V. A. In-situ synthesis of Ti-Si-C fine grained composite with different amount of TiC: Microstructure and mechanical properties // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2016. — V. 59. — P. 19–25. — DOI: 10.1016/j.jrmhm.2016.05.008.
- Grigoryan H. E., Rogachev A. S., Sytschev A. E. Gasless combustion in the Ti-C-Si system // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 1997. — V. 6, N 1. — P. 29–39.
- Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Умаров Л. М., Кирьяков Н. В. Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Физика горения и взрыва.* — 1997. — Т. 33, № 4. — С. 55–64.
- Шербаков В. А., Питюлин А. Н. Особенности горения системы Ti-C-B // *Физика горения и взрыва.* — 1983. — Т. 19, № 5. — С. 108–111.
- Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., Абзалов Н. И., Васильев Д. С. Макрокинетический механизм горения порошковых и гранулированных смесей  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ : влияние примесного газовой выделения и размера частиц титана // *Журн. физ. химии.* — 2022. — Т. 96, № 5. — С. 660–667. — DOI: 10.31857/S0044453722050272. — EDN: TDNBGG.
- Septyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lisiina T. G., Rubtsov N. M., Abzalov N. I. Macrokinetic analysis of the combustion patterns in the transition from powder to granulated mixtures by the example of  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$  and  $\text{Ti} + \text{C}$  compositions // *Combust. Flame.* — 2022. — V. 236. — 111811. — DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111811.
- Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., Абзалов Н. И. Макрокинетика горения порошковых и гранулированных смесей титана с разными аллотропными формами углерода // *Физика горения и взрыва.* — 2022. — Т. 58, № 3. — С. 110–116. — DOI: 10.15372/FGV20220311. — EDN: TSMJAU.
- Сеплярский Б. С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // *Докл. АН.* — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643. — EDN: OPSWGT.
- Rubtsov N. M., Septyarskii B. S., Alymov M. I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids. — Cham, Switzerland: Springer Int. Publ. AG, 2017.
- Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // *Физика горения и взрыва.* — 1981. — Т. 17, № 1. — С. 79–90.
- Slkzak T., Zmywaczyk J., Koniorczyk P. Thermal diffusivity investigations of the titanium grade 1 in wide temperature range // *AIP Conf. Proc.* — 2019. — V. 2170, N 1. — 020019. — DOI: 10.1063/1.5132738.
- Корольченко И. А., Казаков А. В., Кухтин А. С., Крылов В. Л. Экспериментальное определение температуропроводности материалов // *Пожаровзрывобезопасность.* — 2004. — Т. 13, № 4. — С. 36–38. — EDN: PEMWFL.

15. Шелудяк Ю. Е., Кашпоров Л. Я., Малинин Л. А., Цалков В. Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем: справочник. — М.: НПО Информ ТЭИ, 1992.
16. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС // Физика горения и взрыва. — 1986. — Т. 22, № 4. — С. 55–61.
17. Камынина О. К., Рогачев А. С., Умаров Л. М. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 5. — С. 69–73. — EDN: ONUNYF.
18. Алдушин А. П., Мартемьянова Т. М., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И., Шкадинский К. Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта // Физика горения и взрыва. — 1972. — Т. 8, № 2. — С. 202–212.

*Поступила в редакцию 03.04.2023.*

*После доработки 25.05.2023.*

*Принята к публикации 23.08.2023.*