УДК 536.46

МАКРОКИНЕТИКА ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ (Ti + C) — Ni. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ГРАНУЛ

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

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

Исследовано горение гранулированных смесей 90 % (Ti + C) + 10 % Ni и 80 % (Ti + C) + 20 % Ni с содержанием связки — поливинилбутираля порядка 1 %, используемых для получения композиционных материалов. Экспериментальные данные и расчеты показали, что для гранул фракций $0.4 \div 0.8, 0.8 \div 1.2, 1.4 \div 2, 0.6 \div 1.6$ мм распространение волны горения происходит в кондуктивном режиме. По экспериментальной скорости горения гранулированных смесей из гранул разных фракций впервые рассчитаны микро- и макроскопические характеристики горения — время передачи горения от гранулы к грануле и скорость горения вещества гранул для разных смесей. Для смесей с 10 и 20 % Ni время передачи горения от гранулы к грануле и скорость горения вещества гранул в рентгенограммах продуктов горения присутствуют только фазы TiC и Ni. В результате синтеза получены хрупкие агломераты, легко дробящиеся в лабораторных условиях. Полученные данные свидетельствуют о возможности безопасного масштабирования процесса получения металлокерамики (Ti + C) + xNi с содержанием Ni 10 и 20 % в режиме горения из гранулированной шихты с размерами гранул до 1.7 мм.

Ключевые слова: CBC, Ti—C—Ni, гранулирование, размеры гранул, режимы горения.

DOI 10.15372/FGV20220206

ВВЕДЕНИЕ

Трение и износ вызывают существенные энергетические и финансовые потери, поэтому разработка новых способов получения износостойких покрытий остается актуальной темой в материаловедении. Металлокерамика на основе Ті—С— Ni прочно связывается с металлической поверхностью (чугун, сталь, железо, медь и титансодержащие сплавы) и обладает высокой твердостью, износостойкостью, устойчивостью к коррозии и окислению, свойственными керамике, а также высокой прочностью и пластичностью, характерными для металла [1-8]. Одним из методов получения металлокерамических порошков для нанесения защитных покрытий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Масштабирование процесса получения композиционных материалов из смеси порошков металлов и неметаллов методом CBC требует воспроизводимости параметров горения и предсказуемости свойств получаемых продуктов. Как показано в работе [9], при синтезе карбида титана с никелевой связкой можно добиться стабилизации процесса и фазового состава продуктов путем использования смеси, гранулированной спиртовым раствором поливинилбутираля (ПВБ). Однако при исследовании горения гранулированных смесей (1 - x)(Ti + C) + xNi $(x \leq 0.2)$ в зависимости от содержания Ni и ПВБ [10] обнаружен конвективный режим горения в отсутствие внешнего потока газа. Показано, что ПВБ, использованный при грануляции смеси, в конвективном режиме попадает за фронт воспламенения, а затем горячие продукты его разложения действуют как внешний поток активного газа, т. е. поджигают с поверхности гранулы, обеспечивая более высокую скорость горения, чем следует из расчетов по теории фильтрационного горения [11]. В работе [10] теоретически предсказано, что в отсутствие внешнего потока газа определяющими факторами перехода в конвективный режим горения являются не только содержание ПВБ в смеси и скорость горения гранул, приготовленных без ПВБ, но и размер гранул. Однако влияние

[©] Сеплярский Б. С., Абзалов Н. И., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., 2022.

такой важной характеристики смесей, как размер гранул, на процесс горения изучено не было.

В настоящей работе для гранулированных смесей 90 % (Ti + C) + 10 % Ni и 80 % (Ti + C) + 20 % Ni с содержанием ПВБ порядка 1 % впервые выполнено исследование закономерностей горения при изменении размера гранул, определены микро- и макроскопические характеристики горения — время передачи горения от гранулы к грануле и скорость горения вещества гранул.

ИСХОДНЫЕ РЕАГЕНТЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

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

Гранулирование составов выполнялось следующим образом. Предварительно исходная порошковая смесь (100 % - x)(Ti + C) +xNi, где x = 10 или 20 %, перемешивалась в течение 4 ч в смесителе типа «пьяная бочка». Затем к полученной смеси добавляли 4%-й раствор ПВБ в этиловом спирте. После смешения пастообразная масса протиралась через сито, полученные частицы окатывались на вращающейся горизонтальной поверхности для придания им сферической формы. Затем гранулы высушивались на воздухе в течение 10 ч и рассеивались на вибросите. В экспериментах использовались гранулы фракций $0.4 \div 0.8, 0.8 \div 1.2, 1.4 \div 2$ мм, а также фракции 0.6÷1.6 мм для сравнения с результатами предыдущих экспериментов [10]. В расчетах использовалось среднее значение диаметра в каждой фракции: $d\,=\,0.6,\ 1.0,\ 1.7$ мм и $d\,=\,$ 1.1 мм соответственно. На рис. 1 приведены

Таблица 1 Применяемые вещества и реагенты

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



Рис. 1. Фотографии шихты из гранул фракции 1.7 (1) и 0.6 мм (2) состава 80 % (Ti + C) + 20 % Ni перед проведением синтеза

фотографии шихты из гранул двух фракций смес
и $80~\%~({\rm Ti}+{\rm C})$ +~20~% Ni.

Плотность гранул, измеренная объемным способом с использованием как дистиллированной воды, так и мелкодисперсного корунда (≤ 50 мкм), оказалась равной 1.9 г/см³ для всех исследованных фракций [12].

Закономерности горения исследовались на оригинальной экспериментальной установке [9]. Скорость фронта горения определялась путем покадровой обработки записей видеокамеры SONY FDR AX-700, скорость съемки 100÷250 кадр/с. В настоящей работе эксперименты проводились в отсутствие внешнего потока газа. Однако для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов образец перед каждым экспериментом продували потоком аргона. Расчет адиабатических температур горения смесей выполнен с использованием программы THERMO (http://www.ism.ac.ru/thermo/).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены экспериментальные значения скорости горения *u* четырех фракций гранулированных смесей с содержанием Ni 10 и 20 %, где в качестве связующего вещества содержалось около 1 % ПВБ. Приведенные значения скорости горения являются средними из 3–4 экспериментов, разброс значений не более 10 %. Скорости горения фракции 4 в пределах ошибки измерения совпадают с данными работы [10].

Для выяснения влияния грануляции на процесс горения определялись скорости горе-

Номер фракции	Размер гранул, мм	<i>d</i> , мм	u, MM/c	
			x = 10 %, $T_{ad} = 3144 \text{ K}$	x = 20 %, $T_{ad} = 3037 \text{ K}$
1	$0.4\div 0.8$	0.6	51	34
2	$0.8\div1.2$	1.0	64	37
3	$1.4\div2.0$	1.7	78	43
4	$0.6 \div 1.6$	1.1	63	40

 ${
m Taблицa}\ 2$ Скорость горения гранул (100 % -x)(Ti + C) +xNi разных фракций в отсутствие потока газа

ния порошковых смесей того же состава, т. е. с разбавлением эквимолярной смеси Ti + C никелем на 10 и 20 %.

Отметим, что, в отличие от гранулированных смесей, скорость горения порошковой смеси с 10 % Ni не превышает скорость горения смеси с 20 % Ni (рис. 2). Ранее для порошковых компактированных образцов (100 % – x)(Ti + C) + xNi (5 % $\leq x \leq 45$ %) максимум скорости горения отмечался вблизи x =25 % [13], однако авторы не дали объяснения полученным результатам.

Наблюдаемые в [13] и в настоящей работе факты можно объяснить, используя конвективно-кондуктивную модель горения (ККМГ) [14]. Согласно ККМГ увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции (слоем расплава) приводит к снижению скорости горения, а за фронтом — к ее увеличению.



Рис. 2. Скорость горения порошковых и гранулированных смесей 90 % (Ti + C) + 10 % Ni (1) и 80 % (Ti + C) + 20 % Ni (2) с гранулами разного размера

По мере разбавления порошковой смеси никелем, масса Ti + C в единице объема, определяющая количество примесного газа, выделяющегося при прогреве порошка титана и сажи перед фронтом горения, уменьшается. Соответственно, уменьшается давление примесных газов, препятствующих распространению слоя расплава, что и приводит к повышению скорости горения.

Из рис. 2 видно, что скорости горения гранулированных смесей всех фракций выше, чем у порошковых как с 10 %, так и с 20 % Ni. Это связано с иной структурой гранулированной смеси по сравнению с порошковой, следствием чего является изменение механизма распространения волны горения. При горении гранулированных смесей течение расплава ограничено размерами гранул, а примесные газы беспрепятственно фильтруются из шихты [15] из-за ее высокой газопроницаемости. Результатом нивелирования влияния примесных газов является более высокая скорость горения гранулированной шихты 90 % (Ti + C) + 10 % Ni, чем 80 % (Ti + C) + 20 % Ni, для гранул всех фракций вследствие более высокой адиабатической температуры горения шихты. Эти данные подтверждают гипотезу о тормозящем влиянии примесных газов в порошковой смеси при более высоком содержании Ti + C. Увеличение скорости горения при гранулировании смеси — это результат, который качественно отличается от данных работы [16], где переход от сплошного образца из Ti + 0.6Si к образцу, составленному из прессованных дисков, положенных друг на друга, приводил к уменьшению скорости горения.

Данные табл. 2 показывают, что скорость горения возрастает при увеличении среднего размера гранул с 0.6 до 1.7 мм. Следуя [17], предположим, что в отсутствие внешнего потока газа основным механизмом передачи тепла между гранулами является кондуктивный (разложение ПВБ происходит в зоне прогрева при ≈ 200 °C и газообразные продукты разложения не попадают в зону реакции). В кондуктивном режиме скорость сгорания вещества гранул одинакового состава (v_{com}) одна и та же для гранул разных размеров.

Оценим, меняется ли время передачи горения между гранулами t_{ign} в зависимости от размера гранул. Для гранул размером d оценка сверху времени прохождения фронта горения по грануле t (включая время передачи горения от гранулы к грануле) может быть сделана по экспериментальным значениям скорости горения u:

$$t = d/u. \tag{1}$$

Если принять, что время прогрева гранулы до момента воспламенения порядка t (оценка сверху), то глубину зоны прогрева h можно определить по формуле

$$h = (at)^{1/2},$$
 (2)

где a — температуропроводность смеси. Подставляя экспериментальные значения d и u (см. табл. 2) и принимая $a = 1 \text{ мм}^2/\text{с}$ [18], получаем из (1), (2), что при изменении размера гранулы от 0.6 до 1.7 мм глубина прогрева h возрастает с 0.011 до 0.022 мм при содержании Ni 10 % и с 0.013 до 0.020 мм при содержании Ni 20 %. Поскольку $h \ll d$ для всех фракций, гранула к моменту воспламенения не прогревается полностью и процесс нагрева описывается моделью полубесконечного тела. Поэтому время передачи горения от одной гранулы к другой t_{ign} можно положить равным для гранул разных размеров одинакового состава.

Найдем скорость горения вещества гранул v_{com} и время передачи горения t_{ign} . Длина образца намного превышает размер гранулы, поэтому время t с хорошей точностью можно считать суммой времени горения вещества гранулы t_{com} со скоростью v_{com} и времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ign} :

$$t = t_{com} + t_{ign}.$$
 (3)

Подставляя (3) в формулу (1) и заменяя t_{com} на d/v_{com} , получаем выражение, связывающее искомые значения v_{com} и t_{ign} с экспериментальными скоростями горения смесей u:

$$u = \frac{v_{com}d}{d + v_{com}t_{ign}}.$$
(4)

Используя значения u для двух фракций смеси определенного состава, из системы двух уравнений с двумя неизвестными можно определить искомые величины v_{com} и t_{ign} . Для верификации результатов расчетов можно по найденным значениям v_{com} и t_{ign} получить по формуле (4) скорость горения любой другой фракции и сравнить с экспериментальными данными. Для смеси с содержанием Ni 10 % подстановка в (4) данных для фракций 1 и 2 (см. табл. 2) дает

 $t_{ign} = 0.0061$ с, $v_{com} = 105.6$ мм/с. Рассчитанная с использованием этих значений скорость горения фракции 3 составляла 76.6 мм/с при среднем экспериментальном значении 78 мм/с. Значит, условия реализации кондуктивного режима горения соблюдаются для гранул этого состава. Проверим этот вывод, подставив в (4) данные для фракций 1 и 3. Расчет дает $t_{ian} = 0.0060$ с, $v_{com} = 111.2$ мм/с, откуда расчетная скорость горения фракции 2 составляет 65.1 мм/с при экспериментальном значении 64 мм/с, а для широкой фракции 4 скорость равна 67.6 мм/с при экспериментальном значении 63 мм/с. Рассчитанные значения t_{ian} практически совпадают, а значения v_{com} находятся в пределах разброса 10 %, что соответствует разбросу экспериментальных скоростей горения шихты. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о применимости модели кондуктивного теплообмена между гранулами при горении гранулированной смеси (Ti + C) + 10 % Ni.

Для составов с содержанием Ni 20 % подстановка в (4) данных для фракций 1 и 4 (см. табл. 2) дает $t_{iqn} = 0.0064$ с, $v_{com} = 52.1$ мм/с. Рассчитанная с использованием этих значений скорость горения фракции 3 оказалась равной 43.6 мм/с, что незначительно отличается от среднего экспериментального значения 43 мм/с. Аналогичный расчет по данным для фракций 1 и 3 дает $t_{ian} = 0.0061$ с, $v_{com} =$ 50.9 мм/с и для фракции 2 скорость горения 38.8 мм/с, что близко к экспериментальному значению 37 мм/с. Видно, что и для горения гранулированных смесей с x = 20 % Ni результаты показали хорошее количественное совпадение расчетных скоростей горения с экспериментальными. Отметим, что время передачи горения от одной гранулы к другой t_{iqn} в смесях разного состава оказалось практически одинаковым, что связано с низким объемным содержанием Ni. Таким образом, расчеты подтвердили правильность сделанных предположений о применимости модели кондуктивного теплообмена между гранулами для составов (100 % - x)(Ti + C) + xNi (x = 10, 20 %).

Сравним время передачи горения от гранулы к грануле $t_{ign} \approx 6$ мкс с временем сгорания вещества гранулы t_{com} . Для смеси с 10 % Ni величина t_{com} возрастает с 5.5 до 15.7 мкс при увеличении размеров гранул с 0.6 до 1.7 мм, для смеси с 20 % Ni — с 12 до 33 мкс. Это означает, что закономерности горения гранулированных смесей невозможно объяснить в рамках микрогетерогенной модели [19], в которой предполагается, что время передачи горения от одной композитной частицы к другой намного превышает время сгорания композитных частиц.

Отметим также, что полученная скорость сгорания вещества гранул намного превышает скорость горения порошковых смесей того же состава. Отличие состава порошковой смеси и вещества гранулы состоит в присутствии примерно 1 % ПВБ, продукты разложения которого, согласно проведенному анализу, не оказывают заметного влияния на скорость горения (преобладает кондуктивный механизм передачи горения от гранулы к грануле). Полученные данные являются еще одним аргументом в пользу конвективно-кондуктивной модели горения [14], указывающей на примесное газовыделение как на один из главных факторов, определяющих скорость распространения волны горения в порошковых смесях.

Ранее в работе [10] для смесей (Ti + C) + xNi, $x \leq 20$ %, при содержании никеля ниже 3 % для гранул фракции $0.6 \div 1.6$ мм (содержание ПВБ в смеси то же, что в настоящей работе) был обнаружен конвективный режим горения, нежелательный при масштабировании синтеза. Среди факторов, способствующих переходу в конвективный режим, возникающий за счет фильтрующихся продуктов разложения ПВБ, — увеличение размера гранул. В настоящей работе показано, что несмотря на повышение скорости горения с ростом размера гранул режим горения смесей (Ti + C) + xNi (x = 10, 20 %) остается кондуктивным.

Отметим, что продукты синтеза исследованных гранулированных смесей, в отличие от порошковых, представляли собой высокопористые хрупкие частицы того же размера, что и в исходной шихте. Причиной высокой пористости продуктов синтеза, облегчающей их измельчение до порошкообразного состояния, являются выделяющиеся при горении примесные газы и газообразные продукты разложения поливинилбутираля, препятствующие коагуляции жидкотвердых капель, образующихся в процессе горения.

Фазовый состав продуктов горения, по данным рентгенофазового анализа, не меняется при увеличении размера гранул, рентгенограммы указывают на присутствие только фаз TiC и Ni (рис. 3).



Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения смеси 80 % (Ti + C) + 20 % Ni для гранул средних размеров 0.6 (1) и 1.7 мм (2)

Совокупность полученных результатов означает возможность стабильного и безопасного синтеза [20] в укрупненных реакторах с большой длиной засыпки композитных материалов 90 % (Ti + C) + 10 % Ni и 80 % (Ti + C) + 20 % Ni при использовании гранул размерами до 1.7 мм.

выводы

Установлено, что скорости горения гранулированных смесей 90 % (Ti + C) + 10 % Ni и 80 % (Ti + C) + 20 % Ni, содержащих ≈ 1 % ПВБ, для фракций $0.4 \div 0.8$, $0.8 \div 1.2$, $1.4 \div 2$ и $0.6 \div 1.6$ мм оказались выше, чем у порошковых смесей того же состава, вследствие изменения механизма горения.

Экспериментальными данными и расчетами подтверждено, что для горения всех фракций изученных смесей выполняются условия реализации кондуктивной модели горения: скорость горения вещества гранулы и время передачи горения между гранулами не зависят от размера гранул.

По экспериментальной скорости горения смесей рассчитана скорость горения вещества гранул и показано, что она намного выше как скорости горения порошка, так и скорости горения гранулированной смеси.

Расчетным путем определено время передачи горения от гранулы к грануле, которое оказалось одинаковым для смесей с 10 и 20 % Ni и равным или меньше времени сгорания гранул.

ЛИТЕРАТУРА

- Levashov E. A., Kudryashov A. E., Vakaev P. V., Shtansky D. V., Malochkin O. V., Gamme F., Suchentrunk R., Moore J. J. The prospects of nanodispersive powders application in surface engineering technologies // Surf. Coat. Technol. — 2004. — V. 180–181. — P. 347– 351. — DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.086.
- 2. Cui C., Guo Z., Wang H., Hu J. In situ TiC particles reinforced grey cast iron composite fabricated by laser cladding of Ni—Ti— C system // J. Mater. Process. Technol. — 2006. — V. 183. — P. 380–385. — DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.10.031.
- Li Y., Bai P., Wang Y., Hu J., Guo Z. Effect of TiC content on Ni/Ti composites by direct laser fabrication // Mater. Des. — 2009. — V. 30. — P. 1409–1412. — DOI: 10.1016/j.matdes.2008.06.046.
- 4. Andre B., Lewin E., Jansson U., Wiklund U. Friction and contact resistance of nanocomposite Ti—Ni—C coatings // Wear. — 2011. — V. 270, N 9-10. — P. 555–566. — DOI: 10.1016/j.wear.2010.12.006.
- Liu Y. H., Li J., Xuan F. Z. Fabrication of TiC reinforced Ni based coating by laser cladding // Surf. Eng. — 2012. — V. 28, N 8. — P. 560–563. — DOI: 10.1179/1743294412Y.0000000026.
- Yi D., Yu P., Hu B., Liu H., Wang B., Jiang Y. Preparation of nickel-coated titanium carbide particulates and their use in the production of reinforced iron matrix composites // Mater. Des. — 2013. — V. 52. — P. 572–579. — DOI: 10.1016/j.matdes.2013.05.097.
- Grandin M., Nedfors N., Sundberg J., Jansson U., Wiklund U. Ti—Ni—C nanocomposite coatings evaluated in a sliding electrical contact application // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 276. P. 210–218. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.016.
- Sahoo C. K., Masanta M. Microstructure and mechanical properties of TiC—Ni coating on AISI 304 steel produced by TIG cladding process // J. Mater. Process. Technol. — 2017. — V. 240. — P. 126–137. — DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.09.018.
- Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., Абзалов Н. И., Алымов М. И. Фазовый состав и структура продуктов синтеза карбида титана с никелевой связкой // Неорг. матер. — 2019. — Т. 55, № 11. — С. 1169– 1175. — DOI: 10.1134/S0002337X19110113.
- Сеплярский Б. С., Абзалов Н. И., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г. Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси (Ti + C) + *x*Ni // Хим. физика. — 2021. — Т. 40, № 3. — С. 23–30. — DOI: 10.31857/S0207401X21030109.

- 11. Алдушин А. П., Мержанов А. Г. Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. — Новосибирск: Наука, 1988. — С. 9–52.
- Сеплярский Б. С., Кочетков Р. А., Лисина Т. Г., Абзалов Н. И. Влияние размеров гранул Ті + С на закономерности горения в потоке азота // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57, № 1. С. 65–71. DOI: 10.15372/FGV20210107.
- Dunmead S. D., Readey D. W., Semler C. E., Holt J. B. Kinetics of combustion synthesis in the Ti—C and Ti—C—Ni systems // J. Am. Ceram. Soc. — 1989. — V. 72, N 12. — P. 2318–2324. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb06083.x.
- Сеплярский Б. С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. 2004. Т. 396, № 5. С. 640–643.
- 15. Амосов А. П., Макаренко А. Г., Самборук А. Р., Сеплярский Б. С., Самборук А. А., Герасимов И. О., Орлов А. В., Яценко В. В. Гранулирование в порошковой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 2. С. 30–37.
- 16. Вадченко С. Г. Безгазовое горение модельной многослойной системы (горение дисков с зазором) // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 42–50.
- Seplyarskii B. S., Kochetkov R. A., Lisina T. G., Abzalov N. I. Combustion of granulated Ti—C blends: Influence of granule size // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2020. V. 29, N 2. P. 126–127. DOI: 10.3103/S1061386220020090.
- 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.
- Рогачев А. С., Мукасьян А. С. Экспериментальная проверка дискретных моделей горения микрогетерогенных составов, образующих конденсированные продукты сгорания (обзор) // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51, № 1. С. 66–76.
- Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Рычков А. Д., Шокина Н. Ю. Фильтрационное горение энергетического материала в спутном потоке собственных продуктов. Критические условия // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 6. — С. 97–103.

Поступила в редакцию 22.03.2021. Принята к публикации 09.06.2021.